SÉRIE A, N° 4498
N° D'ORDRE : 5345

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M^lle COMBET FARNOUX Françoise

1re THÈSE. — **« Existence et détermination d'une limite inférieure des niveaux d'énergie des atomes. Calcul de cette limite pour quelques atomes et ions. »**

2e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.
« Energie de corrélation des atomes. »

Soutenues le 22 mars 1965 devant la Commission d'examen

M^lle CAUCHOIS *Président.*
MM. ALLARD, BARRIOL *Examinateurs.*

Éditions de la *Revue d'Optique théorique et instrumentale*
3 et 5, boulevard Pasteur — 165, rue de Sèvres
PARIS (15e)
1966

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544306_0049

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

Nom du Candidat : **COMBET FARNOUX**

Prénom : **Françoise**

Date de la soutenance : 22 mars 1965

Numéro d'ordre : Série A 4498, N° 5345.

1

COMBET FARNOUX (Françoise). — Existence et détermination d'une limite inférieure des niveaux d'énergie des atomes. Calcul de cette limite pour quelques atomes et ions. — *Paris*, Editions de la Revue d'Optique, 1966, 62 p.

Th. Sc. Phys. Paris, 1965. Sér. A, 4498. N° 5345.

2

COMBET FARNOUX (Françoise). — Existence et détermination d'une limite inférieure des niveaux d'énergie des atomes. Calcul de cette limite pour quelques atomes et ions. — *Paris*, Editions de la Revue d'Optique, 1966, 62 p.

Th. Sc. Phys. Paris, 1965. Sér. A, 4498. N° 5345.

3

COMBET FARNOUX (Françoise). — Existence et détermination d'une limite inférieure des niveaux d'énergie des atomes. Calcul de cette limite pour quelques atomes et ions. — *Paris*, Editions de la Revue d'Optique, 1966, 62 p.

Th. Sc. Phys. Paris, 1965. Sér. A, 4498. N° 5345.

4

COMBET FARNOUX (Françoise). — Existence et détermination d'une limite inférieure des niveaux d'énergie des atomes. Calcul de cette limite pour quelques atomes et ions. — *Paris*, Editions de la Revue d'Optique, 1966, 62 p.

Th. Sc. Phys. Paris, 1965. Sér. A 4498. N° 5345.

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN -

Série A, N° 4498
N° d'ordre : 5345

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M^lle COMBET FARNOUX Françoise

1re THÈSE. — **« Existence et détermination d'une limite inférieure des niveaux d'énergie des atomes. Calcul de cette limite pour quelques atomes et ions. »**

2e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.
« Energie de corrélation des atomes. »

Soutenues le 22 mars 1965 devant la Commission d'examen

M^lle CAUCHOIS *Président.*
MM. ALLARD, BARRIOL *Examinateurs.*

Éditions de la *Revue d'Optique théorique et instrumentale*
3 et 5, boulevard Pasteur — 165, rue de Sèvres
PARIS (15e)
1966

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen..... M. ZAMANSKY.

BRELOT	T	Analyse supérieure.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparée.
GRASSÉ	T	Evolution des êtres organisés.
PRÉVOST	T	Chimie organique.
WYART	T	Minéralogie et Cristallogr.
TEISSIER	T	Zoologie.
MANGENOT	T	Biologie Vég. (Orsay).
AUGER	T	Physique Quantique et Relativité.
MONNIER	T	Physiologie Générale.
PIVETEAU	T	Paléontologie.
ROCARD	T	Physique (E. N. S.).
CARTAN	T	Mathématiques (E. N. S.).
LAFFITTE	T	Chimie générale.
N.....	T	Géométrie supérieure.
COULOMB	T	Physique du Globe.
Mlle COUSIN	T	Biologie Anim. (S.P.C.N.).
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.
BOCQUET	T	Zoologie.
KASTLER	T	Physique (E. N. S.).
EPHRUSSI	T	Génétique.
RIVIÈRE	T	Géologie (S.P.C.N.) et sédim. (Orsay).
GAUTHERET	T	Biologie Vég. (P. C. B.).
LUCAS R.	T	Recherches Physiques.
THOMAS A.	T	Biologie cellulaire.
ARNULF	T	Optique appliquée.
MORAND	T	Physique Enseignement.
SOLEILLET	T	Physique (P. C. B.).
FORTIER	T	Mécanique exp. des Fluides.
DRACH	T	Zoologie.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
GALLIEN	T	Embryologie.
EICHORN	T	Botanique.
DE CUGNAC	T	Biologie Vég. (S.P.C.N.).
Mlle CAUCHOIS	T	Chimie Physique.
CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.
CUVILLIER	T	Micropaléontologie.
JUNG	T	Géologie.
TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.
WIEMANN	T	Chimie organique et structurale.
JACQUINOT	T	Spectroscopie et physique céleste (Orsay).
VASSY	T	Physique de l'atmosphère.
DESTOUCHES	T	Théories Physiques.
AMIEL	T	Chimie générale.
HOCART	T	Minéralogie et Cristallogr.
J. P. MATHIEU	T	Physique Optique.
COUTEAUX	T	Cytologie.
MAY	T	Zoologie.
CHOQUET	T	Théorie des fonctions et Topologie.
FELDMANN	T	Biologie Végétale marine.
GUINIER	T	Physique des Solides (Orsay).
JOST	T	Physiologie comparée.
FORTET	T	Calcul des Probabilités et Phys. mathématiques.
SCHWARTZ	T	Calcul diff. et Intégral.
CHOUARD	T	Physiologie Végétale.
MALAVARD	T	Aviation (Techn. Aéronaut.).
NORMANT	T	Synthèse organique.
BÉNARD	T	Chimie Minérale.
BUVAT	T	Botanique (E. N. S.).
DUGUÉ	T	Statistiques Mathématiques.
SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
ULRICH	T	Physiologie Végétale appliquée.
MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.
KIRRMANN	T	Théories Chimiques.
CHADEFAUD	T	Botanique.
Mlle LE BRETON	T	Physiologie de la nutrit.
LELONG	T	Application de l'analyse à la géométrie.
THELLIER	T	Physique du globe
L'HÉRITIER	T	Biologie Générale (Orsay).
GRIVET	T	Radioélectricité (Orsay).
PONCIN	T	Mécanique Générale.
DUBREIL	T	Arithmétique et Théorie des Nombres.
QUELET	T	Chimie Organique.
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
LENNUIER	T	Physique (M. G. P.).
RIZET	T	Génétique (Orsay).
ROUTHIER	T	Géologie appliquée.
Mme TONNELAT	T	Physique Théorique.
DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.).
SOUCHAY	T	Chimie générale.
AIGRAIN	T	Electrotechnique générale.
BRUSSET	T	Chimie systématique.
M. LÉVY	T	Physique théorique des Hautes Energies (Orsay).
Mme CHAIX	T	Chimie biologique.
Mme HUREL-PY	T	Biologie Végétale (P.C.B.).
PANNETIER	T	Chimie générale.
BRUN	T	Mécanique des Fluides I.
LEDERER	T	Chimie biologique (Orsay).
Mme DUBREIL	T	Mathém. (Agrégation).
Mme LELONG	T	Mathém. II (E.N.S.).
BELLAIR	T	Géologie (S. P. C. N.).
COTTE	T	Physique électricité.
DUBOIS J. E.	T	Chimie organique.
LAMOTTE	T	Zoologie (E. N. S.).
MICHEL A.	T	Chimie Minérale (Orsay).
OLMER	T	Energétique générale.
ROUAULT	T	Electricité (Orsay).
GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.
BARCHEWITZ	T	Chimie Physique.
BROSSEL	T	Physique atomique.
BUSER	T	Physiologie comparée.
CAMUS	T	Physiol. Vég.
CASTAING	T	Physique II Thermo. (Orsay).
CURIEN	T	Minéralogie et Cristallographie.
MOYSE	T	Physiologie végétale (Orsay).
Mme CHARNIAUX-COTTON	T	Evolution des Etres Org.
POSSOMPES	T	Zoologie.
PULLMANN	T	Chimie quantique.
TEILLAC	T	Physique Nucléaire et Radioactivité (Orsay).
TONNELAT	T	Biologie physico-chim. (Orsay).
VILLE	T	Econométrie.
WILLEMART	T	Chimie (P. C. B.).
DODE	T	Chimie (Orsay).
FREYMANN	T	Recherches Physiques.
GUINOCHET	T	Biologie Vég. S.P.C.N. (Orsay).

Devillers	T	Anatomie et Histologie comparée.
Ehresmann	T	Topologie Algébrique.
Françon	T	Physique (S. P. C. N.).
Glangeaud	T	Géographie physique et Géologie. Dynamique.
Dodement	T	Mathématiques (M.G.P.).
Pisot	T	Tech. Mathém. de la Phys.
Roch	T	Géologie.
Schatzmann	T	Astrophysique.
Termier	T	Géologie générale.
Zamansky	T	Mathématiques générales.
Lucas	T	Géologie.
Allard	T	Chimie Physique.
Berthelot	T	Physique des particules fond. (Orsay).
Bricard	T	Météorologie et phys. de l'Atmosphère.
Mme Albe-Fessard	T	Psychophysiologie.
Friedel	T	Physique des Solides (Orsay).
M Julia	T	Etudes des Moléculaires complexes.
Lender	T	Biol. Animale S.P.C.N. (Orsay).
Magat	T	Physico-chimie des radio-éléments.
Mlle Quintin	T	Electrochimie.
Monod	T	Chimie du métabolisme.
Benoit	T	Physiol. Anim. (Orsay).
De Possel	T	Analyse numérique.
Charlot	T	Chimie analytique.
Lemée	T	Ecologie Vég. (Orsay).
Guérin	T	Chimie M. P. C. (Orsay).
Chatelet	T	Chimie (P. C. B.).
Jean	T	Phys. Nucléaire (Orsay).
Mattler	T	Physique S.P.C.N.
Bergerard	T	Zoologie (Orsay).
Bertein	T	Electronique (Orsay).
Bouissières	T	Radiochimie.
Mme Couture	T	Thermodynamique et Mécanique Physique.
Ellenberger	T	Géologie des grandes régions du globe. (Orsay).
Franc	T	Biol. Animale (P. C. B.).
Schnell	T	Botanique tropicale.
Stolkowski	T	Physiologie végétale.
Acher	T	Chimie Biologique.
Baudoin	T	Biologie animale P.C.B.
Beaumont		Biol. animale. S.P.C.N.
Blamont		Géophysique Ionosphère.
Boureau	T	Botanique.
Curie D.		Physique (M. G. P.).
Durand-Delga	T	Géologie.
Fréon	T	Chimie organique (Orsay).
Rollet	T	Chimie minérale.
Mlle Josien	T	Chimie (S.P.C.N.).
Chevalley	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes.
Arnoult	T	Electronique (Orsay).
Chapelle	T	Physique I. (Orsay).
Delange	T	Mathématiques I (Orsay).
Deny	T	Mathématiques Générales (Orsay).
Germain	T	Mécanique théorique des fluides.
Lacombe	T	Métallurgie des métaux nucléaires (Orsay).
Brochard	T	Physique P.C.B. (Orsay).
Cabannes	T	Mécanique générale.
Lesieur	T	Math. I (Orsay).
Mazet	T	Mécanique générale (Orsay).
Caire		Géographie physique et géologie dynamique.
Comolet		Mécanique des fluides.
Corabœuf	T	Physiologie animale (Orsay).
Delloue	T	Physique de l'exosphère.
Gorenflot		Botanique II (Orsay).
Houillon		Biologie animale P.C.B.
Jullien J.		Chimie S.P.C.N. (Orsay).
Malgrange	T	Technique mathématiques de la physique (Orsay).
Olivier		Anthropologie.
Nozeran	T	Botanique II (Orsay).
Blanc-Lapierret		Physique E.N.S. (Orsay).
Chevaugeon	T	Botanique (Orsay).
Kahane	T	Mathématiques (Orsay)
Samuel	T	Mathématiques E.N.S. féminines.
Kourganoff	T	Astronomie (Orsay).
Thiry	T	Mécanique céleste.
Abeles		Physique S.P.C.N.
Amat	T	Physique P.C.B.
Auboin	T	Géologie.
Mme Benoit-Gueutal	T	Physique nucléaire et radioactivité (Orsay).
Bougis		Biologie marine Villefranche/Mer.
Bruhat	T	Mathématiques M.P.C.
Brunn	T	Géologie historique (Orsay).
Chabbal	T	Physique M.G.P. (Orsay).
Deheuvels	T	Mathématiques propéd. (Orsay).
D'espagnat	T	Physique théorique (Orsay).
Furon	T	Géologie S.P.C.N.
Mme Gans	T	Génétique.
Geneves		Biologie végétale P.C.B.
Guilbert		Physique C.U.S. (Orléans).
Hupe	T	Pétrographie.
Hollande	T	Biologie générale.
Lions	T	Analyse numérique.
Heller	T	Physiologie végétale.
Tortrat	T	Calcul des Probabilités.
Cailleux	T	Géologie (S. P. C. N.).
Magnan		Physique électr icité.
Daudel	T	Mécanique ondulatoire appliquée à la chimie théorique et à la Physique nucléaire.
Mlle Fourcroy		Biol. Végétale (S.P.C.N.).
Mme Choquet-Bruhat		Mécanique analytique et Mécanique céleste.
Mlle Veil	T	Physiologie Générale.
Lwoff	T	Microbiologie.
Siestrunck	T	Mécanique physique et expérimentale.
Neron	T	Mathématiques M.P.C. (Orsay).
Mme Peckerwimel	T	Astrophysique.
Balkansky		Physique M.P.C.
Le Corre	T	Electricité.
Delcroix	T	Physique théorique (Orsay).
Gourdin		Physique théorique des hautes énergies (Orsay).
Lehmann	T	Physique exp. des hautes énergies.
Nataf	T	Physique nucléaire et radioactivité (Orsay).
Echalier		Biologie animale P.C.B.
Barraud		Physiologie cellulaire.
Lioret		Physiologie végétale (Orsay).
Dars		Géologie structurale et géologie appliquée.
Camefort	T	Botanique (agrégation).
Vichniewsky	T	Mécanique industrielle.
Blaquiere		Electronique (Orsay).
Arnous	T	Physique théorique.
Cadiot		Chimie organique ENSEP.
Rigaudy		Chimie S.P.C.N.
Collongues		Chimie C.P.E.M.
Talbot		Génie chimique.
Tatibouet		Chimie (C.S.U. Orléans).
Malliavin	T	Mathématiques propédeutiques (Orsay).
Gaudemar		Chimie propédeutique.
Perez y Jorba		Physique exp. des hautes énergies (Orsay).
David	T	Chimie (agrégation Orsay).

Brousse	T	Mécanique théorique.
Rosch	T	Astronomie.
Guy	T	Physique expérimentale.
Lazard		Mathématiques M.P.C.
Morel Pierre		Physique M.P.C.
Maitte	T	Chimie P.C.B.
Meyer		Physique propédeutique.
Nicolas		Géologie appliquée.
Panigel		Biologie générale.
Ravier		Pétrographie.
Roseau	T	Mécanique théorique des Fluides.
Roubine		Electronique.
Silber	T	Chimie P.C.B.
Uebersfeld	T	Electronique.
Yvon	T	Théories physiques.
Hervé	T	Mathématiques.
Jancovici		Physique atomique (Orsay).
Falk-Vairant		Physique nucléaire (Orsay).
Fetizon		Chimie propédeutique (Orsay).
Cerf		Mathématiques (Orsay).
Arsac		Programmation.
Lefebvre		Chimie M.P.C.

Chapeville	Biochimie.
Benoit	Physique C.P.E.M.
Rio	Chimie C.P.E.M.
Jauzein	Géologie E.N.S.
Prevost G	B. V. C.P.E.M.
Favard P.	B. A. C.P.E.M.
Vilkas	Chimie C.P.E.M.
M^lle Ficini	Chimie C.P.E.M.
Lequeux	Astronomie.
Cohen Tannoudji	Physique M.P.C.
Tavernier	Physique C.P.E.M.
M^me Roizen	Physique C.P.E.M.
Durand M.	B. A. S.P.C.N.
Pascaud	Physiologie.
M^me Petit	B. A. C.P.E.M.
Brousse	Géologie (Orsay).
Cagniac	Physique (agrégation Orsay).
Leberre	Zoologie (Orsay).
Scheffer	Microbiologie (Orsay).
De Gennes	Physique des solides (Orsay).
Riou	Physique nucléaire exp. (Orsay).
Clauser	Chimie biologique (Orsay).
Chevalier	Physiologie animale (Orsay).

Le Secrétaire général.....R. Poullain.

EXISTENCE ET DÉTERMINATION D'UNE LIMITE INFÉRIEURE DES NIVEAUX D'ÉNERGIE DES ATOMES. CALCUL DE CETTE LIMITE POUR QUELQUES ATOMES ET IONS

PAR

M^lle Françoise COMBET FARNOUX

INTRODUCTION

D'après l'équation de Schrödinger $H\psi = E\psi$, les états stationnaires d'un système atomique sont représentés par les fonctions propres ψ de l'opérateur hamiltonien H, les valeurs propres E étant les valeurs quantifiées des niveaux d'énergie. La résolution de l'équation de Schrödinger s'avérant impossible dans la plupart des cas, la vérification théorique des résultats expérimentaux obtenus en spectroscopie atomique doit s'effectuer par l'intermédiaire de méthodes approchées ; elle pose donc constamment le problème de la validité des résultats obtenus pour les valeurs E des niveaux d'énergie et pour les fonctions ψ capables de décrire le système atomique dans un état donné. Nous rappelons que les méthodes les plus utilisées en ce qui concerne la résolution approchée de l'équation de Schrödinger pour les systèmes atomiques s'apparentent à deux méthodes générales utilisées en mécanique quantique : la méthode de perturbation et la méthode de variation. La première s'applique lorsqu'on connaît déjà la solution d'un problème assez voisin du problème à résoudre, dont l'hamiltonien ne diffère de l'hamiltonien H_0 du problème déjà résolu que par un terme h faible. Dans de nombreux cas, il est préférable d'utiliser la méthode de variation dont le point de départ est un résultat mathématique établi par Ritz, s'énonçant ainsi : en posant

$$P = \int f^* \, Hf \, d\tau \quad \text{et} \quad Q = \int f^* \, f \, d\tau ,$$

les fonctions f qui rendent stationnaire le rapport P/Q sont solutions de l'équation $H\psi = E\psi$ et les valeurs stationnaires de P/Q sont les valeurs propres cherchées. L'application de la méthode de variation à des fonctions f choisies suivant certains critères physiques a donné des limites supérieures valables à l'énergie de l'état fondamental d'un grand nombre d'atomes. De plus, elle est à la base des équations de la méthode du champ autocohérent de Hartree & Fock, lesquelles traduisent la minimisation de l'expression

$$E = \int f^* \, Hf \, d\tau \Big/ \int f^* \, f \, d\tau$$

par rapport à l'ensemble des orbitales monoélectroniques ψ_α, ψ_β, ... compte tenu des conditions d'orthogonalité que celles-ci doivent remplir. Les équations ainsi obtenues contenant des termes exprimés en fonction des orbitales monoélectroniques qu'on cherche à déterminer, il faut les résoudre par itérations successives en choisissant un ensemble d'orbitales de départ. Le cycle des itérations est terminé quand les fonctions ψ obtenues, après n itérations, vérifient avec la précision souhaitée les équations qui ont servi à les déterminer. L'application de cette méthode aux atomes comportant plus de 10 électrons met en œuvre de longs calculs nécessitant l'usage d'ordinateurs électroniques, mais donne des résultats plus voisins des résultats expérimentaux que la plupart des fonctions choisies arbitrairement, en fonction d'un certain nombre de paramètres.

Cependant, si valable soit une méthode dérivée de la méthode de variation, son inconvénient majeur est de ne fournir qu'une limite supérieure de la valeur de l'énergie, sans indication précise concernant l'écart de cette limite avec la valeur exacte. Dès 1930, plusieurs auteurs démontraient l'existence d'une limite inférieure pour les valeurs propres de l'équation de Schrödinger, mais n'étaient pas d'accord en ce qui concerne la valeur de cette limite et les conditions de validité des formules proposées. De plus, ces résultats ne furent appliqués numériquement qu'à l'atome d'hélium, pour lequel nous savons qu'il est possible d'obtenir par l'intermédiaire de la seule limite supérieure, une très bonne approximation de l'énergie de l'état fondamental. C'est pourquoi nous avons repris cette idée sous un angle très général et prouvé l'existence d'une limite inférieure pour l'énergie des niveaux des atomes, en nous plaçant dans les conditions de la méthode de variation habituelle. Le chapitre I de ce travail est consacré à la démonstration de l'existence de cette limite inférieure et à la comparaison de sa valeur à celles proposées par différents auteurs. On trouvera dans les chapitres suivants l'exposé de la méthode générale de détermination d'une limite inférieure du niveau fondamental de certains atomes et ions, à partir de fonctions d'onde sous forme analytique, et l'application numérique aux premiers atomes de la classification. Les calculs sont complexes, même à partir de fonctions d'onde approchées relativement simples (produits de fonctions monoélectroniques) ; il nous a paru utile de les effectuer, autant pour comparer les limites inférieures trouvées aux valeurs expérimentales et aux limites supérieures, calculées simultanément, que pour se rendre compte si une fonction d'onde approchée, jugée valable pour décrire un état déterminé de l'atome par le seul critère de la limite supérieure, vérifie les résultats théoriques concernant l'existence d'une limite inférieure.

I. Calcul approché des niveaux d'énergie des atomes. Mise en évidence de l'existence d'une limite inférieure [33]

Comme nous l'avons rappelé dans l'introduction, Ritz a prouvé que la résolution de l'équation de Schrödinger $H\psi = E\psi$ peut être traitée comme un problème de calcul des variations. Nous allons rappeler une autre forme du théorème de Ritz, plus commode pour l'étude de l'état de plus faible énergie d'un système atomique donné ; sa démonstration est due à Eckart [1].

1. **Rappels concernant la méthode de variation.** — On sait que si une fonction arbitraire normalisée est développée en série de fonctions propres de l'opérateur hamiltonien H, on a $\mathrm{H}u_E = E\,u_E$ et

$$f = \sum_E a_E\,u_E\,, \tag{1}$$

les fonctions propres u_E formant un ensemble complet orthonormé. On peut alors écrire

$$I_1 = \int f^*\,\mathrm{H}f\,\mathrm{d}\tau = \sum_E E\,|a_E|^2\,, \tag{2}$$

l'intégration s'effectuant sur toutes les coordonnées du système (d'espace et de spin). Les valeurs propres de l'énergie forment une suite discrète. En remplaçant dans (2) chaque valeur propre E de la sommation par la plus petite de ces valeurs propres E_0, $I_1 \geqq E_0 \sum_E |a_E|^2$. Or $\sum_E |a_E|^2 = 1$ puisque la fonction f est normalisée. D'où l'on déduit

$$E_0 \leqq \int f^*\,\mathrm{H}f\,\mathrm{d}\tau\,. \tag{3}$$

La méthode de variation consiste à évaluer les intégrales qui figurent dans (3) à partir d'une famille de fonctions f arbitraires dépendant d'un certain nombre de paramètres et à faire varier ces paramètres jusqu'à ce que la valeur de l'énergie trouvée soit la plus petite possible. Le résultat constitue une limite supérieure pour l'état fondamental du système étudié. La méthode de variation peut aussi être utilisée pour obtenir une limite supérieure d'un des niveaux de plus grande énergie, si la fonction f est orthogonale aux fonctions propres des niveaux d'énergie situés plus bas. Un cas intéressant d'application de la méthode de variation est celui où la famille de fonctions est une combinaison linéaire de fonctions indépendantes précises : $f = \lambda_1\,\chi_1 + \lambda_2\,\chi_2 + \ldots + \lambda_m\,\chi_m$. Les χ_m satisfont aux conditions imposées à toute fonction d'onde : continues, uniformes, finies dans un certain domaine et nulles aux limites de ce domaine. Les λ_m sont des coefficients jouant le rôle de paramètres à déterminer par la minimisation de l'intégrale I_1 ; cette minimisation aboutit à la résolution d'un système d'équations n'admettant de solutions non nulles que si le déterminant des coefficients est nul, condition qui fournit une équation séculaire dont la résolution donne m valeurs de I_1, la plus petite étant l'approximation cherchée pour E_0. J. K. L. Mac Donald [2] a démontré que les I_1 obtenus constituent des limites supérieures aux valeurs des différents E et qu'on peut ainsi obtenir, par l'intermédiaire des f correspondants, des approximations aux u_E.

Vers 1930, Weinstein [5] proposa une modification de cette méthode, afin d'associer à la limite supérieure trouvée, une limite inférieure ; par l'intermédiaire de cette dernière, il suggéra qu'on pouvait obtenir une fonction f plus proche de la vraie fonction d'onde que celle déterminée par la méthode de variation habituelle. Ses résultats furent repris et discutés par Stevenson [10], Romberg [8, 9] et d'autres auteurs [3 à 7,11 à 14], bien que leur application pratique à des systèmes atomiques même simples, promettait d'être moins aisée que la détermination de la limite supérieure.

2. **Résultats de Weinstein et de quelques auteurs.** — *1.* Le premier résultat publié par Weinstein [3] concernait l'existence d'une limite inférieure pour le niveau d'énergie le plus bas, c'est-à-dire l'état fondamental. Reprenant les résultats et les notations de la méthode de variation, il posait $H\psi_n = E\,\psi_n$,

$$f = a_0\,\psi_0 + a_1\,\psi_1 + \ldots + a_n\,\psi_n\,, \quad \text{avec} \quad \sum_{n=0}^{\infty} a_n^2 = 1\,,$$

$$I_1 = \int f^*\,Hf\,d\tau \geqq E_0\,, \tag{4}$$

l'intégrale I_1 représentant la limite supérieure du niveau fondamental. Or

$$I_1 = \int f^*\,Hf\,d\tau = \sum_{n=0}^{\infty} E_n\,a_n^2\,.$$

$\int \psi_m^*\,\psi_n\,d\tau = \begin{cases} 0 \text{ si } m \neq n \\ 1 \text{ si } m = n, \end{cases}$ les fonctions propres étant orthonormées. Donc

$$I_1 = E_0 + \sum_{n=1}^{\infty} (E_n - E_0)\,a_n^2\,. \tag{5}$$

En posant $\sum_{n=1}^{\infty} (E_n - E_0)\,a_n^2 = \Delta_1 \geqq 0$ et en écrivant

$$I_1^2 = E_0^2 + 2\,E_0 \sum_{n=1}^{\infty} (E_n - E_0)\,a_n^2\,,$$

$$\int f^*\,H^2 f\,d\tau = I_2 = \sum_{n=0}^{\infty} a_n^2\,E_n^2 = E_0^2 + \sum_{n=1}^{\infty} (E_n^2 - E_0^2)\,a_n^2\,,$$

$$I_2 - I_1^2 = \Delta_2 = \sum_{n=1}^{\infty} (E_n - E_0)^2\,a_n^2 \geqq 0\,;$$

il s'ensuit $\Delta_1 \leqq \Delta_2/(E_1 - E_0)$.

En substituant dans (5), Weinstein trouvait $I_1 - [\Delta_2/(E_1 - E_0)] \leqq E_0$. Cette dernière inégalité mettait en évidence une limite inférieure du niveau fondamental en fonction des intégrales $I_1 = \int f^*\,Hf\,d\tau$, $I_2 = \int f^*\,H^2 f\,d\tau$ et de la valeur du premier niveau excité E_1 :

$$\boxed{E_0 \geq I_1 - \frac{I_2 - I_1^2}{E_1 - E_0}}\,. \tag{6}$$

2. Weinstein proposait ensuite [5] d'encadrer entre deux valeurs un niveau quelconque, solution de $H\psi_n = E\,\psi_n$ ($E_0 < E_1 < E_2 < \ldots < E_n$), E_n étant le niveau correspondant à l'état ψ_n de l'hamiltonien H. Dans ce but, à partir de la fonction f réelle, normée, utilisée par Ritz (donc telle que $f = \sum_n a_n\,\psi_n$, les ψ_n formant un ensemble complet orthonormé), il posait $I_2^1 = \int [(H - V)\,f]^2\,d\tau$ (V étant une constante arbitraire) et $I_2 = \int (Hf)^2\,d\tau$. Moyennant que la fonction f vérifie les conditions imposées à une fonction d'onde et que les séries représentant f et Hf convergent, il était vrai que $I_2 = \int (Hf)^2\,d\tau = \int f^*\,H^2 f\,d\tau$.

De plus, l'hamiltonien H étant toujours de la forme $H = \Delta + U$, U étant une fonction potentielle générale, l'équation eulérienne du problème de variation

$\delta \int (H\psi)^2 \, d\tau = 0$ était identique à $H^2\psi = \lambda \psi$. Dans cette dernière équation aux valeurs propres, λ était un multiplicateur de Lagrange devant être égal à E^2, puisque $H\psi = E\psi$. La méthode de variation de Ritz permettait de conclure que $I_2 \geqq E_j^2$, si E_j est le niveau le plus petit en valeur absolue, solution de l'équation de Schrödinger. En retranchant une constante arbitraire V de H et en appliquant le même raisonnement à l'équation aux valeurs propres $(H - V)^2 \psi = \lambda \psi$, Weinstein pouvait conclure $I_2^1 \geqq (E_j - V)^2$, E_j étant le niveau le plus proche de V, donc la double inégalité

$$\sqrt{I_2^1} + V \geqq E_j \geqq V - \sqrt{I_2^1}.$$

Le défaut évident de cette formule était de ne pas renseigner sur l'ordre exact de ce niveau (incertitude sur la valeur de j). On savait seulement qu'entre ces deux limites $V + \sqrt{I_2^1}$ et $V - \sqrt{I_2^1}$ se trouvait une des valeurs propres cherchées. Le terme $\sqrt{I_2^1}$ représentant l'erreur maximum commise sur le niveau en question en remplaçant sa valeur par V et la minimisation de I_2^1 se trouvant réalisée pour $V = I_1$, c'est-à-dire quand $I_2^1 = I_2 - I_1^2$, Weinstein avait donc établi qu'il existe une valeur propre E_j de l'équation $H\psi = E\psi$ telle que

$$I_1 + \sqrt{I_2 - I_1^2} \geqq E_j \geqq I_1 - \sqrt{I_2 - I_1^2}, \tag{7}$$

E_j étant le niveau le plus proche de I_1.

Il semblait souhaitable de choisir f de telle sorte que $I_2 - I_1^2$ soit minimum. Réaliser cette condition reviendrait certainement à améliorer la fonction f ($I_2 - I_1^2 = 0$ correspond au cas où f est une fonction d'onde exacte) mais, sur le plan pratique, c'est un problème très complexe. Cependant, si on réussit à démontrer que pour une certaine fonction f, la quantité $I_1 - \sqrt{I_2 - I_1^2}$ est certainement inférieure à E_1 (premier niveau excité), le niveau en question ne peut être que E_0, niveau fondamental ; en tenant compte de la méthode de variation habituelle, on peut alors écrire

$$I_1 \geqq E_0 \geqq I_1 - \sqrt{I_2 - I_1^2}. \tag{8}$$

Weinstein concluait de cette formule (8) que la fonction d'onde f la meilleure, obtenue par méthode variationnelle, permettait de déterminer le niveau fondamental E_0 avec une incertitude au plus égale à $\sqrt{I_2 - I_1^2}$.

3. Cependant ces résultats mis en évidence par Weinstein furent discutés et, peu après, Romberg [8, 9] proposait une autre valeur, soit $-\sqrt{I_2}$, pour limite inférieure, tandis que Stevenson [10], introduisant une constante α (comme Weinstein la constante V), proposait $L = \alpha - (I_2 - 2\alpha I_1 + \alpha^2)^{1/2}$, avec la condition $\alpha \leqq (E_0 + E_1)/2$, E_0 et E_1 étant les niveaux d'énergie les plus bas ($E_0 < E_1$). La limite de Stevenson donne, dans le cas particulier $\alpha = I_1$, la limite (8) de Weinstein, tandis qu'en faisant $\alpha = 0$, on trouve la limite de Romberg, soit $-\sqrt{I_2}$. Le problème posé par ces différents auteurs était le choix de la constante α, bien que Stevenson & Crawford [11] ayant généralisé et montré qu'en choisissant f telle que $\int f^2 \, d\tau = 1$, orthogonale à $\psi_0, \psi_1, \ldots, \psi_{n-1}$, l'expression $L = \alpha - (I_2 - 2\alpha I_1 + \alpha^2)^{1/2}$ donnait une limite inférieure pour la valeur propre E_n, moyennant que la constante α soit inférieure à $(E_n + E_{n+1})/2$.

4. Kohn [12] a repris la modification de Weinstein concernant la méthode de variation appliquée à l'équation $(H - V)^2 \psi = E \psi$ et l'a utilisée pour déduire une limite inférieure du n^{me} niveau si une limite inférieure pour le $(n+1)^{me}$ est connue et une limite supérieure pour le n^{me} niveau si on connaît une limite supérieure pour le $(n-1)^{me}$. En gardant les mêmes notations que précédemment, Kohn exprimait les résultats trouvés par le fait qu'un niveau se trouve dans l'intervalle $[\lambda - (I_2 - 2\lambda I_1 + \lambda^2)^{1/2}, \lambda + (I_2 - 2\lambda I_1 + \lambda^2)^{1/2}]$, λ étant une constante arbitraire réelle ; $I_1 = \int f \, Hf \, d\tau$ et $I_2 = \int (Hf)^2 \, d\tau$ à partir d'une fonction f arbitraire, réelle et normalisée. E^l_{n+1} étant une limite inférieure de E_{n+1}, on peut choisir λ de façon que $\lambda + (I_2 - 2\lambda I_1 + \lambda^2)^{1/2} = E^l_{n+1}$.

En portant cette valeur de λ dans l'inégalité $E_n \geqq \lambda - (I_2 - 2\lambda I_1 + \lambda^2)^{1/2}$, on trouve

$$E^l_n = I_1 - \frac{I_2 - I_1^2}{E^l_{n+1} - I_1} .$$

On peut ainsi recommencer à partir de E^l_n et trouver E^l_{n-1}. Tout ceci suppose une condition, la fonction f ne pouvant être entièrement arbitraire. La condition s'écrit $I_1 \leqq E^l_{n+1}$. Elle est satisfaite toutes les fois que E^l_{n+1} est une bonne approximation pour E_{n+1} et que f est une fonction valable pour le n^{me} état.

De la même manière, Kohn a aussi montré que si E^u_{n-1} est une limite supérieure de E_{n-1}, on a

$$E_n \leqq I_1 + \frac{I_2 - I_1^2}{I_1 - E^u_{n-1}} \text{ pourvu que } I_1 \geqq E^u_{n-1} .$$

5. Temple [13] a aussi proposé une formule qui situe le niveau fondamental entre les deux limites suivantes :

$$I_1 \geqq E_0 \geqq I_1 - \frac{I_2 - I_1^2}{E_1 - I_1} ,$$

E_1 désignant la valeur exacte du premier état excité de même moment angulaire et de même parité que l'état fondamental. Cette limite inférieure proposée par Temple a été utilisée par quelques auteurs, à partir des fonctions de Hylleraas, pour l'atome d'hélium [15] ; elle donnait un résultat meilleur que les formules de Weinstein et Stevenson. Son inconvénient, comme celui de la formule (6) de Weinstein, résulte de la nécessité de faire intervenir la valeur expérimentale de E_1, connue plus ou moins exactement.

En raison de l'absence de rigueur d'une part, dans ces différents résultats et discussions, du manque presque total d'application à des systèmes atomiques précis, d'autre part (seul le cas de l'atome d'hélium a été étudié numériquement par les auteurs cités précédemment), il a paru intéressant de reprendre le problème sous un angle très général et d'établir un résultat théorique dont les inégalités de Weinstein, Romberg et Stevenson sont des cas particuliers.

3. **Démonstration générale de l'existence d'une limite inférieure des niveaux d'énergie des systèmes atomiques** [33]. — Nous nous plaçons dans les conditions très générales de la méthode de variation habituelle : soit H un hamiltonien admettant des fonctions propres ψ_k et des valeurs propres E_k ; f étant une fonction

normalisée arbitraire des variables qui figurent dans l'hamiltonien, nous posons

$$I_1 = \int f^* \, \mathrm{H}f \, \mathrm{d}\tau \,, \qquad I_2 = \int \mathrm{H}f^* \, \mathrm{H}f \, \mathrm{d}\tau \,, \qquad p_k = \left| \int \psi_k^* f \, \mathrm{d}\tau \right|^2 ;$$

p_k est le poids d'une fonction d'onde rigoureuse dans le développement de la fonction approchée f.

Si μ, ν, λ_k sont des paramètres arbitraires et en utilisant un nombre quelconque de fonctions ψ_k, il est clair que

$$(9) \quad M = \int \left(\mu^* f^* + \nu^* \, \mathrm{H}f^* + \sum \lambda_k^* \psi_k^*\right) \left(\mu f + \nu \, \mathrm{H}f + \sum \lambda_k \psi_k\right) \mathrm{d}\tau \geqq 0 \,;$$

M est une forme bilinéaire présentant un minimum. Pour exprimer que l'inégalité (9) est vérifiée quels que soient μ, ν, λ_k, il suffit d'écrire qu'elle l'est pour les valeurs μ_0, ν_0, $(\lambda_k)_0$ correspondant au minimum, c'est-à-dire vérifiant

$$\frac{\partial M}{\partial \mu} = \frac{\partial M}{\partial \mu^*} = \frac{\partial M}{\partial \nu} = \frac{\partial M}{\partial \nu^*} = \frac{\partial M}{\partial \lambda_k} = \frac{\partial M}{\partial \lambda_k^*} = 0 \,.$$

De l'annulation des dérivées $\partial M/\partial \nu$, $\partial M/\partial \nu^*$, $\partial M/\partial \lambda_k$, $\partial M/\partial \lambda_k^*$, on déduit aisément

$$\nu_0^* = -\,\mu_0^* \,(I_1 - \textstyle\sum p_k \, E_k)/(I_2 - \sum p_k \, E_k^2) = -\,\mu_0^* \, a \quad (a \text{ réel}) \,,$$

$$\nu_0 = -\,\mu_0 \,(I_1 - \textstyle\sum p_k \, E_k)/(I_2 - \sum p_k \, E_k^2) = -\,\mu_0 \, a \,,$$

$$(\lambda_k^*)_0 \int \psi_k^* f \, \mathrm{d}\tau \;\; = -\,p_k \,(\mu_0^* + \nu_0^* \, E_k) = -\,\mu_0^* \, p_k \,(1 - a \, E_k) \,,$$

$$(\lambda_k)_0 \int f^* \, \psi_k \, \mathrm{d}\tau = -\,p_k \,(\mu_0 + \nu_0 \, E_k) = -\,\mu_0 \, p_k \,(1 - a \, E_k) \,.$$

Le développement de M s'écrit, en tenant compte des relations

$$\int f^* f \, \mathrm{d}\tau = 1 \,, \quad \int \psi_k^* \psi_k \, \mathrm{d}\tau = 1 \quad \text{et} \quad \mathrm{H}\psi_k = E_k \, \psi_k \,,$$

$$M = |\mu|^2 + |\nu|^2 \, I_2 + \sum |\lambda_k|^2 + (\nu^* \, \mu + \mu^* \, \nu) \, I_1 + \mu^* \sum \lambda_k \int f^* \, \psi_k \, \mathrm{d}\tau +$$

$$+ \, \mu \sum \lambda_k^* \int \psi_k^* f \, \mathrm{d}\tau + \nu^* \sum \lambda_k \, E_k \int f^* \, \psi_k \, \mathrm{d}\tau + \nu \sum \lambda_k^* \, E_k \int \psi_k^* f \, \mathrm{d}\tau \,.$$

Donc, en écrivant que M est positif pour les valeurs μ_0, ν_0, $(\lambda_k)_0$, on obtient

$$|\mu_0|^2 \left[1 + a^2 \, I_2 + \sum p_k \,(1 - a \, E_k)^2 - 2 \, a \, I_1 - 2 \sum p_k \,(1 - a \, E_k) + \right.$$
$$\left. + \, 2 \, a \sum p_k \, E_k \,(1 - a \, E_k)\right] \geqq 0 \,,$$

c'est-à-dire

$$1 - \sum p_k + \frac{(I_1 - \sum p_k \, E_k)^2}{I_2 - \sum p_k \, E_k^2} - 2 \, \frac{(I_1 - \sum p_k \, E_k)^2}{I_2 - \sum p_k \, E_k^2} \geqq 0 \,.$$

Donc,

$$(10) \qquad (I_1 - \textstyle\sum p_k \, E_k)^2 - (1 - \sum p_k)\,(I_2 - \sum p_k \, E_k^2) \leqq 0 \,.$$

On peut écrire l'inégalité (10) sous la forme (11) équivalente :

$$(11) \quad \left[\textstyle\sum p_k \,(E_k - I_1)^2\right] - (1 - \sum p_k) \left[I_2 - I_1^2 - \sum p_k \,(E_k - I_1)^2\right] \leqq 0 \,.$$

La somme $\sum p_k$ est toujours inférieure à 1 et tend vers 1, au fur et à mesure qu'on introduit un plus grand nombre de ψ_k si le système des ψ_k est complet. (10) et (11) impliquent donc

$$I_2 \geqq \sum p_k \, E_k^2 \qquad \text{et} \qquad I_2 - I_1^2 \geqq \sum p_k \,(E_k - I_1)^2 \,.$$

Ces deux inégalités s'écrivent sous la forme équivalente

$$I_2(1 - \sum p_k) \geqq \sum p_k (E_k^2 - I_2) ,$$

$$(I_2 - I_1^2)(1 - \sum p_k) \geqq \sum p_k \left[(E_k - I_1)^2 - I_2 + I_1^2\right] .$$

Les premiers membres de ces inégalités tendant vers 0 lorsque k augmente indéfiniment, on est donc sûr qu'il existe des valeurs de l'indice k pour lesquelles

$$E_k^2 \leqq I_2 , \tag{12}$$

$$(E_k - I_1)^2 \leqq I_2 - I_1^2 , \tag{13}$$

mais il n'y a aucune raison pour que les valeurs de k vérifiant ces deux inégalités soient les mêmes. On remarque qu'on a retrouvé en (12) l'inégalité démontrée par Romberg et en (13) celle démontrée par Weinstein. De cette série d'inégalités assez simples, on déduit aisément qu'en introduisant dans (9) un hamiltonien $H - A$ au lieu de H, A étant une constante quelconque, le calcul aboutirait encore à (10), donc aux inégalités de Romberg et Weinstein. La discussion de Stevenson, mentionnée au paragraphe précédent, semble donc tout à fait inutile.

Remarque. — L'inégalité de Weinstein peut s'interpréter aisément dans le langage du calcul des probabilités : si f représente l'état (non stationnaire) du système, l'énergie E devient une variable aléatoire dont les valeurs mesurées possibles sont E_k ; p_k est la probabilité de trouver la valeur E_k, I_1 l'espérance mathématique de E et $I_2 - I_1^2$ l'écart quadratique moyen. L'inégalité de Bienaymé s'écrit alors $\Pr[|E - I_1| > \lambda] \leqq (I_2 - I_1^2)/\lambda^2$ et, si l'on choisit $\lambda > \sqrt{I_2 - I_1^2}$, il s'ensuit $\Pr[|E - I_1| > \sqrt{I_2 - I_1^2}] \leqq 1$. Il existe donc sûrement des valeurs de l'indice k pour lesquelles $|E_k - I_1| < \sqrt{I_2 - I_1^2}$, c'est-à-dire précisément l'inégalité de Weinstein.

En outre, des inégalités générales démontrées plus haut, nous pouvons déduire un résultat complémentaire : en appliquant (9) au cas où l'on utilise une seule fonction ψ_k, on trouve $p_k \left[(E_k - I_1)^2 + I_2 - I_1^2\right] \leqq I_2 - I_1^2$ et l'on conclut aisément que si k est un indice pour lequel l'inégalité de Weinstein n'est pas vérifiée, on a $p_k < 0{,}5$; donc f est une très mauvaise approximation pour ψ_k. Si on a des raisons sérieuses de penser que f est une bonne approximation de ψ_k on admettra, par exemple, que $p_k \geqq 0{,}9$ et, à partir de la dernière inégalité écrite, $(E_k - I_1)^2 \leqq 0{,}11\ (I_2 - I_1^2)$. Ceci implique d'ailleurs, puisqu'on a démontré $I_2 \geqq \sum p_k E_k^2$, $E_k^2 \leqq 1{,}1\ I_2$ ou, si $E_k < 0$, $E_k > -1{,}05 \sqrt{I_2}$.

Il est vraisemblable que, dans bien des cas, on aura $E_k > -\sqrt{I_2}$. Nous chercherons à le vérifier dans ce travail pour les premiers atomes de la classification, à partir de fonctions d'onde relativement simples, mais couramment utilisées pour le calcul de la limite supérieure de l'état fondamental à partir de la méthode de variation.

4. **Fonctions d'onde approchées.** — La méthode la plus générale de résolution de l'équation de Schrödinger consiste à rechercher une solution approchée en utilisant des combinaisons de fonctions monoélectroniques, dites orbitales ou spin-orbitales si l'on inclut la coordonnée de spin de l'électron. Pour un atome à N électrons (numéro atomique Z), l'équation d'onde, en négligeant l'interaction spin-orbite, s'écrit

$$(14) \qquad H\psi = -\sum_{i=1}^{N} \Delta_i \psi + \left[\sum_{(i,j)} \frac{e^2}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^{N} \frac{Z e^2}{r_i} \right] \psi = E \psi ;$$

Δ_i est l'opérateur d'énergie cinétique de l'électron i, $Z e^2/r_i$ et e^2/r_{ij} les opérateurs d'énergie potentielle représentant l'attraction de l'électron i par le noyau et la répulsion coulombienne des électrons i et j entre eux.

Toute fonction Φ_j de la forme

$$(15) \qquad \Phi_j = \psi_{n_1 l_1 m_{l_1}}(x_1, y_1, z_1)\, \psi_{n_2 l_2 m_{l_2}}(x_2, y_2, z_2) \ldots \psi_{n_N l_N m_{l_N}}(x_N, y_N, z_N)$$

est solution exacte de l'équation (16) déduite de (14) en négligeant les termes d'interaction entre électrons, à condition que les $\psi_{n_i l_i m_{l_i}}$ soient des solutions de l'équation hydrogénoïde correspondant au noyau de nombre atomique Z. On introduit le spin en considérant la fonction Φ_A telle que

$$\Phi_A = \prod_{i=1}^{i=N} \left[\psi_{n_i l_i m_{l_i}}(x_i, y_i, z_i)\, \omega_{n_i l_i m_{l_i}}(\sigma_i) \right],$$

les fonctions $\omega_{n_i l_i m_{l_i}}$ pouvant être égales à $\alpha(\sigma_i)$ ou $\beta(\sigma_i)$, selon que le spin a la valeur 1/2 ou — 1/2. Une fonction $\Phi_D = \sum_P (-1)^P \Phi_A$ forme également une solution exacte de l'équation (16). Il est donc possible de développer la fonction rigoureuse ψ en série infinie des Φ_j ou des Φ_D ; une bonne approximation de la fonction d'onde est obtenue si on choisit comme fonction de variation un développement assez important de tels termes introduisant le plus grand nombre possible de configurations (une configuration groupe un certain nombre de produits Φ_j ou de déterminants Φ_D).

Slater [16] a montré comment une seule configuration peut servir d'approximation pour plusieurs états de l'atome et comment on peut connaître la nature de ces états.

Les calculs relatifs aux niveaux d'énergie des atomes ont montré qu'une seule configuration est une assez mauvaise approximation de la fonction d'onde rigoureuse caractérisant l'état fondamental, si on se contente de fonctions monoélectroniques hydrogénoïdes ; on obtient de meilleurs résultats à partir de la même configuration, si on considère que le nombre Z figurant dans les fonctions hydrogénoïdes est un paramètre variable à déterminer par la minimisation de l'intégrale $I_1 = \int f^* \, Hf \, d\tau$. L'extension de cette méthode à des orbitales n'ayant plus la forme hydrogénoïde a été l'objet des recherches de nombreux auteurs qui ont alors proposé des fonctions d'onde approchées sous forme analytique. Nous mentionnerons, en particulier, les travaux de Zener [17], Eckart [1], Morse & *al.* [18], Breene [19]. Les fonctions utilisées par Morse ont été améliorées par plusieurs auteurs, en particulier par Duncanson & Coulson [20] et, plus tard, par Tubis [21] qui a calculé à partir de ces fonctions les énergies des différents multiplets appartenant aux configurations de l'état fondamental des atomes légers (moins de 10 électrons).

5. **Utilisation de la limite inférieure de l'énergie pour un critère de validité des fonctions d'onde.** — Si on réussit à encadrer un niveau d'énergie E_0 entre deux valeurs I_1 et $I_1 - L$, on peut conclure que l'erreur commise en remplaçant E_0 par I_1 ne peut dépasser L. Le calcul des erreurs est rarement effectué en méca-

nique quantique. Il est compliqué par le fait que la fonction d'onde utilisée est une fonction approchée qui peut donner une assez bonne valeur de l'énergie, mais pas des autres grandeurs caractérisant l'atome, telles que l'intensité des raies spectrales, les probabilités de transition, etc. ; cela s'explique du fait que les fonctions propres de l'hamiltonien ne sont pas obligatoirement fonctions propres de l'opérateur concernant une autre grandeur relative à l'état du système. De la méthode de variation qui permet d'obtenir dans une famille de fonctions celle correspondant à I_1 le plus proche de E_0, on déduit seulement que la fonction f en question est une bonne approximation à la vraie fonction d'onde d'un point de vue énergétique. Weinstein, en mettant en évidence simultanément une limite supérieure I_1 et une limite inférieure $I_1 - \sqrt{I_2 - I_1^2}$ (donc l'erreur maximum commise en remplaçant E_0 par I_1), pensait que la minimisation de cette erreur fournirait un meilleur critère de validité des fonctions d'onde (pour la fonction d'onde exacte, on aurait $I_2 - I_1^2 = 0$). Cependant, la minimisation de l'erreur en vue d'obtenir les paramètres correspondant à la meilleure fonction d'onde est un problème trop complexe pour être étendu à d'autres systèmes que l'atome d'hélium. Il a semblé qu'il valait mieux utiliser la comparaison des valeurs de l'expression $R = I_2 - I_1^2$ pour différentes fonctions, reconnues des approximations valables de la fonction d'onde rigoureuse, par application de la méthode de variation. Romberg [9] a trouvé comme limite inférieure, à partir de la fonction de Hylleraas à 6 termes, la valeur — 5,812 40 W_H, en ce qui concerne l'énergie de l'état fondamental de l'hélium (limite supérieure correspondante, — 5,806 40 W_H et valeur expérimentale, — 5,807 27 W_H).

Stevenson & Crawford [11] ont aussi trouvé une convergence satisfaisante de la limite inférieure vers la limite supérieure. Bartlett & *al.* [22], obtenant à partir d'une fonction de Hylleraas une valeur de R supérieure à $(I_1 - E)^2$, E étant la valeur expérimentale, pensaient que les fonctions de Hylleraas, tout en donnant une bonne valeur de l'énergie, n'étaient pas de bonnes approximations de la fonction exacte. Coolidge & James [23], prouvant la convergence simultanée de l'énergie et de la fonction d'onde, montrent que, cependant, R n'est pas un excellent critère de validité des fonctions, du fait que cette quantité varie beaucoup avec l'écart de la fonction utilisée à la fonction exacte pour les petites distances interélectroniques. Toutefois, il semble que nous pouvons déterminer par la méthode de variation une fonction f, à partir de la seule configuration de l'état fondamental, calculer les intégrales I_1 et I_2 correspondantes et écrire, à partir de l'inégalité (11),

$$p_0 \left[(E_0 - I_1)^2 + I_2 - I_1^2 \right] \leqq I_2 - I_1^2 . \tag{16}$$

E_0 étant la valeur de l'énergie de l'état fondamental, nous déterminons ainsi une limite supérieure du poids p_0 de la fonction d'onde exacte ψ_0 de l'état fondamental dans le développement de f en série des fonctions propres ψ_k. A cette limite supérieure de p_0, nous pouvons associer une limite inférieure calculée suivant la formule d'Eckart [1]. Ce dernier proposait en effet, à partir de la limite supérieure I_1 et de la valeur de E_1, premier état excité de mêmes caractéristiques que l'état fondamental,

$$a_0 \geqq 1 - 0{,}5 \frac{I_1 - E_0}{E_1 - E_0} .$$

Donc,

$$p_0 \geqq \left(1 - 0{,}5\,\frac{I_1 - E_0}{E_1 - E_0}\right)^2 .$$

Dans la suite de ce travail, nous associerons donc aux résultats numériques concernant les limites supérieure et inférieure de l'état fondamental d'un atome ou ion, les limites de p_0, afin de conclure si les fonctions utilisées sont d'assez bonnes approximations à la fonction rigoureuse de l'état fondamental.

II. Détermination d'une limite inférieure des niveaux d'énergie des atomes à partir d'une fonction d'onde non antisymétrisée

Aucun calcul de limite inférieure du niveau fondamental n'ayant été effectué jusqu'à présent pour des atomes autres que l'hélium, nous avons consacré le début de notre travail au calcul des termes $-\sqrt{I_2}$ et $I_2 - I_1^2$, définis dans le chapitre précédent, pour les états fondamentaux des atomes légers He, Li, Be, B et de leurs ions, à partir de fonctions d'onde des plus simples. On sait que de telles fonctions ne peuvent approcher de très près, par l'intermédiaire de la limite supérieure I_1, la vraie valeur de l'énergie de l'état fondamental, mais il serait intéressant de se rendre compte si une limite inférieure calculée à partir de telles fonctions permet de s'en approcher davantage.

1. **Choix de la fonction d'onde Φ et calcul de $I_1 = \int \Phi^* \, H\Phi \, d\tau$.** — Nous utiliserons dans ce chapitre des fonctions d'onde non antisymétrisées, c'est-à-dire formées à partir de simples produits de fonctions monoélectroniques sans contribution de spin, du type

$$\varphi = \psi_{n_1 l_1 m_{l_1}}(r_1, \theta_1, \varphi_1)\, \psi_{n_2 l_2 m_{l_2}}(r_2, \theta_2, \varphi_2) \ldots \psi_{n_p l_p m_{l_p}}(r_p, \theta_p, \varphi_p) .$$

Les $\psi_{n_i l_i m_{l_i}}(r_i, \theta_i, \varphi_i)$ sont du type hydrogénoïde :

$$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = \frac{(-1)^{(m+|m|)/2}}{\sqrt{4\pi}} \sqrt{\frac{(2l+1)\,(l-m)!}{(l+m)!}}\, R_{nl}(r)\, P_l^{|m|}(\cos\theta) \exp(i\, m\, \varphi) ,$$

avec $\int \psi^2 \, d\tau = 1$ et, en posant $P(nl\,;r) = r\,R(nl\,;r)$, $\int_0^\infty P^2(nl\,;r)\,dr = 1$. Pour simplifier les notations, on écrira, dans le cas de p électrons,

$$\varphi(1, 2, \ldots, p) = \psi_\alpha(1)\, \psi_\beta(2) \ldots \psi_\pi(p) .$$

A chaque indice $\alpha, \beta, \gamma, \ldots, \pi$ est attribué un ensemble de nombres n, l, m_l. La fonction d'onde totale Φ ne dépend pas des nombres quantiques m_s mais, en accord avec le principe d'exclusion de Pauli, nous n'attribuons à une orbitale i, caractérisée par les nombres quantiques n_i, l_i, m_{l_i}, qu'au plus deux électrons correspondant aux deux valeurs de m_s (1/2, — 1/2). Au cours des calculs, nous désignerons ces deux électrons par les notations ($n_i\ l_i\ m_{l_i}$ +) et ($n_i\ l_i\ m_{l_i}$ —). L'état fondamental des atomes He, Li, Be, B et de certains de leurs ions est décrit par les configurations suivantes :

$$(1s)^2 \text{ pour He et } Li^+ , \quad (1s)^2\,(2s) \text{ pour Li et } Be^+ ,$$
$$(1s)^2\,(2s)^2 \text{ pour Be et } B^+ , \quad (1s)^2\,(2s)^2\,(2p) \text{ pour B} .$$

Pour les configurations ne comportant que des fonctions s, il y a un seul choix

possible des n_i, l_i, m_{l_i} et la fonction d'onde Φ ne comporte qu'un seul produit φ. Dans le cas des atomes B, C, etc., il faudrait introduire la somme des produits φ correspondant aux différentes valeurs possibles des m_{l_i} (0, $\pm$ 1) relatifs aux électrons $2p$. Mais on remarque que, dans le cas de l'atome de bore, un seul produit φ suffit comme dans tous les cas où il s'agit d'une configuration composée de couches complètes et d'une couche occupée par un seul électron. Avant d'étudier chacun des atomes en particulier, nous expliciterons la forme générale de l'hamiltonien H et de l'intégrale $I_1 = \int \Phi^* \, H\Phi \, d\tau$ lorsque Φ s'écrit, pour un système de p électrons, $\Phi = \psi_\alpha(1)\, \psi_\beta(2) \ldots \psi_\pi(p)$.

$$H = \sum_i - H(i) + \sum_{(ij)}{}' \frac{2}{r_{ij}}, \quad \text{avec} \quad H(i) = + \Delta_i + \frac{2\,Z}{r_i}.$$

Suivant un résultat utilisé par Hartree [25], $I_1 = \sum_\alpha I_\alpha + \sum_{(\alpha\beta)} J_{\alpha\beta}$, en posant

$$I_\alpha = \int \psi_\alpha^*(i)\, H(i) \psi_\alpha(i)\, d\tau_i \quad \text{et} \quad J_{\alpha\beta} = \int |\psi_\alpha(i)|^2 \frac{2}{r_{ij}} |\psi_\beta(j)|^2 \, d\tau_i \, d\tau_j .$$

En effet, les valeurs des intégrales $\int \Phi^* \sum_i H(i)\Phi \, d\tau$ et $\int \Phi^* \sum_{(ij)}{}' \frac{2}{r_{ij}} \Phi \, d\tau$ prises sur tout l'espace des coordonnées des p électrons peuvent être ramenées à des intégrales plus simples portant sur les coordonnées d'un seul électron ou d'une paire d'électrons. Les fonctions monoélectroniques ψ_α étant du type hydrogénoïde, les intégrations sur les parties angulaires peuvent être faites à part et, suivant le résultat bien connu de Slater, on a

$$J_{\alpha\beta} = \sum_k 2\, a_k(l_\alpha\, m_{l_\alpha} ; l_\beta\, m_{l_\beta})\, F^k(n_\alpha\, l_\alpha ; n_\beta\, l_\beta) .$$

Pour la définition des a_k et des F^k, on se reportera à la référence [16] ou [35] p. 311.

Ces calculs exigent le développement de $1/r_{ij}$ en polynômes de Legendre :

$$\frac{1}{r_{ij}} = \sum_k U_k(r_i, r_j)\, P_k(\cos\theta_{ij}) ;$$

θ_{ij} est l'angle formé par les rayons vecteurs $\vec{r_i}$ et $\vec{r_j}$, θ_i, φ_i, θ_j, φ_j étant les angles polaires des rayons vecteurs $\vec{r_i}$ et $\vec{r_j}$; $U_k(r_i, r_j) = r_i^k / r_j^{k+1}$ pour $r_i < r_j$ et $U_k(r_i, r_j) = r_j^k / r_i^{k+1}$ pour $r_i > r_j$. $P_k(\cos\theta_{ij})$ est le polynôme de Legendre d'ordre k.

L'application de ces résultats généraux aux systèmes atomiques à 2, 3, 4, 5 électrons nous conduit à expliciter d'une part les hamiltoniens, d'autre part les fonctions d'onde dans chaque cas :

He, Li^+,
$$H = -(\Delta_1 + \Delta_2) - 2\,Z\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) + \frac{2}{r_{12}},$$
$$\Phi = \psi_{1s}(1)\, \psi_{1s}(2) ;$$

Li, Be^+,
$$H = -\sum_{i=1}^{3} \Delta_i - 2\,Z\left(\sum_{i=1}^{3} \frac{1}{r_i}\right) + \sum_{(ij)}{}' \left(\frac{2}{r_{ij}}\right),$$
$$\Phi = \psi_{1s}(1)\, \psi_{1s}(2)\, \psi_{2s}(3) ;$$

Be, B^+,
$$H = -\sum_{i=1}^{4} \Delta_i - 2\,Z\left(\sum_{i=1}^{4} \frac{1}{r_i}\right) + \sum_{(ij)}{}' \left(\frac{2}{r_{ij}}\right),$$
$$\Phi = \psi_{1s}(1)\, \psi_{1s}(2)\, \psi_{2s}(3)\, \psi_{2s}(4) ;$$

B, $$H = -\sum_{i=1}^{5} \Delta_i - 2Z\left(\sum_{i=1}^{5} \frac{1}{r_i}\right) + \sum_{(ij)}' \left(\frac{2}{r_{ij}}\right),$$

$$\Phi = \psi_{1s}(1)\,\psi_{1s}(2)\,\psi_{2s}(3)\,\psi_{2s}(4)\,\psi_{2p}(5).$$

Nous avons introduit dans les fonctions Φ des paramètres variables en remplaçant le Z des fonctions $1s$ par la valeur Z' et le Z des fonctions $2s$, $2p$ par le paramètre Z''. Z' et Z'' ont été déterminés par la méthode de variation en minimisant l'intégrale $I_1 = \int \Phi^* H \Phi \, d\tau$, $d\tau$ désignant l'ensemble des éléments de volume $d\tau_i = dx_i\, dy_i\, dz_i$ qui correspond à chaque électron. Nous remarquons que Z' et Z'' prenant des valeurs différentes, les fonctions $1s$ et $2s$ ne sont plus orthogonales mais que, par contre, les fonctions $2p$ restent orthogonales aux fonctions s à cause de l'orthogonalité des parties angulaires. Puisque

$$(17)\quad \begin{cases} \text{(a)} & -\Delta_1\psi_{1s}(1) - \dfrac{2Z'}{r_1}\psi_{1s}(1) = -Z'^2\, W_H\, \psi_{1s}(1), \\ \text{(b)} & -\Delta_3\psi_{2s}(3) - \dfrac{2Z''}{r_3}\psi_{2s}(3) = -\dfrac{Z''^2}{4}\, W_H\, \psi_{2s}(3), \\ \text{(c)} & -\Delta_5\psi_{2p}(5) - \dfrac{2Z''}{r_5}\psi_{2p}(5) = -\dfrac{Z''^2}{4}\, W_H\, \psi_{2p}(5), \end{cases}$$

les formules qui expriment I_1 (unité $W_H = e^2/2\,a_0$) s'écrivent, en posant $A(n_\alpha l_\alpha) = \int_0^\infty \frac{P^2(n_\alpha l_\alpha ; r)}{r}\, dr$:

He ($Z = 2$), Li^+ ($Z = 3$), $I_1 = -2Z'^2 + 4(Z' - Z)\,A(1s) + 2\,F^0(1s, 1s)$;

Li ($Z = 3$), Be^+ ($Z = 4$), $I_1 = -(2Z'^2 + \frac{1}{4}Z''^2) + 4(Z' - Z)\,A(1s) + 2(Z'' - Z)\,A(2s) + 2\left[F^0(1s, 1s) + 2\,F^0(1s, 2s)\right]$;

Be ($Z = 4$), B^+ ($Z = 5$), $I_1 = -(2Z'^2 + \frac{1}{2}Z''^2) + 4(Z' - Z)\,A(1s) + 4(Z'' - Z)\,A(2s) + 2\left[F^0(1s, 1s) + F^0(2s, 2s) + 4\,F^0(1s, 2s)\right]$;

B ($Z = 5$), $I_1 = -(2Z'^2 + \frac{1}{2}Z''^2 + \frac{1}{4}Z''^2) + 4(Z' - Z)\,A(1s) + 4(Z'' - Z)\,A(2s) + 2(Z'' - Z)\,A(2p) + 2\left[F^0(1s, 1s) + F^0(2s, 2s) + 4\,F^0(1s, 2s)\,2\,F^0(1s, 2p) + 2\,F^0(2s, 2p)\right]$.

La minimisation de I_1 par rapport aux paramètres Z' et Z'' exige la résolution simultanée des deux équations $\partial I_1/\partial Z' = 0$, $\partial I_1/\partial Z'' = 0$. L'élimination de Z' et Z'' entre ces deux équations conduit à la résolution d'une équation en $x = Z'/Z''$ dont une racine seulement correspond aux valeurs de Z' et Z'' qui minimisent I_1. Pour les systèmes étudiés, nous avons trouvé que les valeurs Z' et Z'' obtenues ainsi sont très proches de celles qu'on obtient en appliquant les règles empiriques des constantes d'écran de Slater. Ces dernières fournissent les valeurs suivantes :

He, $Z' = Z - 0{,}3 = 1{,}7$;

Li, $Z' = Z - 0{,}3 = 2{,}7$, $Z'' = Z - 2 \times 0{,}85 = 1{,}3$;

Be^+, $Z' = 3{,}7$, $Z'' = 2{,}3$;

Be, $Z' = Z - 0{,}3 = 3{,}7$, $Z'' = Z - 2 \times 0{,}85 - 0{,}35 = 1{,}95$;

B^+ $Z' = 4{,}7$, $Z'' = 2{,}95$;

B, $Z' = Z - 0{,}3 = 4{,}7$, $Z'' = Z - 2 \times 0{,}85 - 2 \times 0{,}35 = 2{,}60$.

Le tableau I résume les valeurs de l'intégrale I_1 correspondante ; les valeurs expérimentales sont déduites des potentiels d'ionisation figurant dans les tables de Moore [32].

Tableau I

	He	Li^+	Li	Be^+	Be	B^+	B
$I_1(W_H)$	— 5,695	— 14,445	— 14,77	— 28,42	— 28,96	— 48,20	— 48,535
E_{exp}	— 5,807	— 14,560	— 14,96	— 28,653	— 29,338	— 48,708	— 49,318

2. **Détermination d'une limite inférieure.** — *1. Calcul de l'intégrale* $I_2 = \int H\Phi^* H\Phi \, d\tau$. — A partir des fonctions d'onde Φ utilisées dans ce chapitre (produits de fonctions hydrogénoïdes) et pour des atomes ne comportant que quelques électrons (moins de 10), il est relativement aisé d'expliciter I_2 en développant effectivement le produit $H\Phi^* H\Phi$; mais afin de présenter un résultat applicable à un système atomique comportant un nombre p quelconque d'électrons, décrit par une fonction d'onde produit de fonctions monoélectroniques sous forme analytique quelconque, nous remarquons que (l'hamiltonien étant hermitique), l'intégrale I_2 s'écrit $I_2 = \int \Phi^* H^2\Phi \, d\tau$. Elle est donc la somme de quatre intégrales I_{21}, I_{22}, I_{23}, I_{24} correspondant aux contributions à I_2 des sommes d'opérateurs mono-, bi-, tri- et quadriélectroniques, dont se compose l'opérateur H^2. Les opérateurs monoélectroniques sont du type

$$f(i) = \Delta_i^2 + \frac{4 Z^2}{r_i^2} + 4 Z \Delta_i \frac{1}{r_i},$$

puisque les opérateurs Δ_i et $1/r_i$ sont hermitiques. Les opérateurs biélectroniques sont constitués par la sommation sur tous les couples (i, j) d'électrons ($i < j$) de l'opérateur g(i, j) :

$$g(i, j) = 2 \Delta_i \Delta_j + 4 Z \sum_{i,j} H_i \frac{1}{r_j} + \frac{4}{r_{ij}^2} - 4 \sum_{i,j} H_i \frac{1}{r_{ij}}.$$

De même, en combinant les p électrons du système 3 par 3 ou 4 par 4, les opérateurs tri- et quadriélectroniques sont constitués par les sommes

$$\sum_{(i,j,k)} h(i, j, k) \quad \text{et} \quad \sum_{(i,j,k,l)} K(i, j, k, l), \quad \text{avec} \quad i < j < k \quad \text{et} \quad i < j < k < l :$$

$$h(i, j, k) = 8\left(\frac{1}{r_{ij} r_{ik}} + \frac{1}{r_{ij} r_{jk}} + \frac{1}{r_{ik} r_{jk}}\right) - \sum_{i,j,k} H_i \frac{4}{r_{jk}},$$

$$K(i, j, k, l) = 8\left(\frac{1}{r_{ij} r_{kl}} + \frac{1}{r_{ik} r_{jl}} + \frac{1}{r_{il} r_{jk}}\right).$$

La contribution à I_2 des sommes d'opérateurs mono- et biélectroniques I_{21} et I_{22} s'écrit aisément à partir du résultat donné par Slater pour l'intégrale

$$I_1 = \int \Phi^* H\Phi \, d\tau.$$

On a donc

$$I_{21} + I_{22} = \sum_{\alpha} I'_{\alpha} + \sum_{(\alpha\beta)} J'_{\alpha\beta} .$$

en posant

$$I'_{\alpha} = \int \psi^*_{\alpha}(i)\ f(i)\psi_{\alpha}(i)\ d\tau_i , \qquad J'_{\alpha\beta} = \int |\psi_{\alpha}(i)|^2\ g(i, j)|\psi_{\beta}(i)|^2\ d\tau_i\ d\tau_j .$$

L'intégrale I'_{α} dépend de l'indice α, mais non de la valeur de i. Pour effectuer les calculs, on choisira i = 1. De même l'intégrale $J'_{\alpha\beta}$ ne dépend que des indices α et β et on peut donc ne faire intervenir que l'opérateur g(1, 2).

De la même façon, on trouve pour I_{23} et I_{24}, contribution à I_2 de tous les opérateurs tri- et quadriélectroniques,

$$I_{23} = \sum_{(\alpha\beta\gamma)} J_{\alpha\beta\gamma} , \qquad I_{24} = \sum_{(\alpha\beta\gamma\delta)} J_{\alpha\beta\gamma\delta} ,$$

en posant

$$J_{\alpha\beta\gamma} = \int |\psi_{\alpha}(1)|^2\ h(1, 2, 3)|\psi_{\beta}(2)|^2\ |\psi_{\gamma}(3)|^2\ d\tau_1\ d\tau_2\ d\tau_3 ,$$

$$J_{\alpha\beta\gamma\delta} = \int |\psi_{\alpha}(1)|^2\ |\psi_{\beta}(2)|^2\ K(1, 2, 3, 4)\ |\psi_{\gamma}(3)|^2\ |\psi_{\delta}(4)|^2\ d\tau_1\ d\tau_2\ d\tau_3\ d\tau_4 .$$

En effet, puisqu'aux électrons 1, 2, 3, ..., p sont affectées les orbitales ψ_{α}, ψ_{β}, ψ_{γ}, ..., ψ_{π}, il est équivalent de sommer sur les indices désignant les orbitales ou sur les indices des électrons eux-mêmes. La formule générale de I_2 s'écrit donc

$$I_2 = \sum_{\alpha} I'_{\alpha} + \sum_{(\alpha\beta)} J'_{\alpha\beta} + \sum_{(\alpha\beta\gamma)} J_{\alpha\beta\gamma} + \sum_{(\alpha\beta\gamma\delta)} J_{\alpha\beta\gamma\delta} .$$

Ce résultat très général s'appliquerait non seulement à un atome, mais à un système quelconque de particules, pourvu que la fonction d'onde décrivant ce système soit le produit de fonctions relatives à chacune des particules. Nous allons, à partir de la dernière formule écrite, préciser les différents termes de I_2 pour un système atomique tel que les fonctions décrivant chaque électron (orbitales) vérifient l'hypothèse du champ central et possèdent la même partie radiale R(n l ; r) pour toutes les fonctions concernant une même couche (n l).

A) Calcul des I'_{α}. —

$$I'_{\alpha} = \int \psi^*_{\alpha}(1) \left(\Delta_1^2 + \frac{4\ Z^2}{r_1^2} + 4\ Z \frac{\Delta_1}{r_1} \right) \psi_{\alpha}(1)\ d\tau_1 .$$

L'opérateur f(1) n'agit que sur la partie radiale de $\psi_{\alpha}(1)$. On sait que

$$\Delta_1 \psi_{\alpha}(1) = \frac{1}{r_1} \left[\frac{d^2}{dr_1^2} - \frac{l\,(l+1)}{r_1^2} \right] \left[r_1\ R(n_{\alpha}\ l_{\alpha}\ ;\ r_1) \right] .$$

Le laplacien Δ étant hermitique,

$$\int \psi_{\alpha}(1)\ \Delta_1^2 \psi_{\alpha}(1)\ d\tau = \int \Delta_1 \psi_{\alpha}(1)\ \Delta_1 \psi_{\alpha}(1)\ d\tau$$

$$= \int_0^{\infty} \frac{1}{r_1^2} \left[P''(n_{\alpha}\ l_{\alpha}\ ;\ r_1) - \frac{l\,(l+1)}{r_1^2} P(n_{\alpha}\ l_{\alpha}\ ;\ r_1) \right]^2 dr_1 .$$

On posera, pour la commodité des notations,

$$P''_1(n_{\alpha}\ l_{\alpha}\ ;\ r_1) = P''(n_{\alpha}\ l_{\alpha}\ ;\ r_1) - \frac{l\,(l+1)}{r_1^2} P(n_{\alpha}\ l_{\alpha}\ ;\ r_1) .$$

Donc,

$$I'_\alpha = \int_0^\infty P''^2_1(n_\alpha l_\alpha ; r_1)\, dr_1 + 4\, Z^2 \int_0^\infty R^2(n_\alpha l_\alpha ; r_1)\, dr_1 + \\ + 4\, Z \int_0^\infty \frac{P(n_\alpha l_\alpha ; r_1)}{r_1} P''_1(n_\alpha l_\alpha ; r_1)\, dr_1$$

et on gardera, dans la suite du travail, la notation

$$I'_\alpha = (n_\alpha l_\alpha |\Delta^2| n_\alpha l_\alpha) + 4\, Z^2\, (n_\alpha l_\alpha |1/r^2| n_\alpha l_\alpha) + 4\, Z\, (n_\alpha l_\alpha |\Delta/r| n_\alpha l_\alpha) .$$

B) Calcul des $J'_{\alpha\beta}$. — En développant l'opérateur g(1, 2), on écrit

$$J'_{\alpha\beta} = \int \psi^*_\alpha(1)\, \psi^*_\beta(2) \underbrace{\left[2\, \Delta_1\, \Delta_2 + 4\, Z \left(\frac{\Delta_1}{r_2} + \frac{\Delta_2}{r_1} \right) + \frac{8\, Z^2}{r_1\, r_2} + \frac{4}{r_{12}^2} - 4 \left(\frac{H_1}{r_{12}} + \frac{H_2}{r_{12}} \right) \right]}_{g_1(1,\,2)} \times \\ \times\, \psi_\alpha(1)\, \psi_\beta(2)\, d\tau_1\, d\tau_2 .$$

Avec les notations définies précédemment, il n'y a pas de difficultés en ce qui concerne les opérateurs produits d'opérateurs monoélectroniques ; nous poserons donc

$$\int \psi^*_\alpha(1)\, \psi^*_\beta(2)\, g_1(1, 2)\, \psi_\alpha(1)\, \psi_\beta(2)\, d\tau_1\, d\tau_2 = 2\, (n_\alpha l_\alpha |\Delta| n_\alpha l_\alpha)\, (n_\beta l_\beta |\Delta| n_\beta l_\beta) + \\ + 4\, Z \left[(n_\alpha l_\alpha |\Delta| n_\alpha l_\alpha)\, A(n_\beta l_\beta) + (n_\beta l_\beta |\Delta| n_\beta l_\beta)\, A(n_\alpha l_\alpha) \right] + 8\, Z^2\, A(n_\alpha l_\alpha)\, A(n_\beta l_\beta) .$$

Les opérateurs H_1/r_{12} et H_2/r_{12} nécessitent le développement de $1/r_{12}$ en polynômes de Legendre et les intégrales correspondantes se calculent de la même manière que les intégrales $J_{\alpha\beta}$ intervenant dans I_1. Nous avons déjà rappelé ce calcul et pouvons écrire directement

$$\int \frac{|\psi_\alpha(1)|^2\, |\psi_\beta(2)|^2}{r_1\, r_{12}}\, d\tau_1\, d\tau_2 = \sum_k a_k\, B^k(n_\alpha l_\alpha ; n_\beta l_\beta) ,$$

$$\int \frac{|\psi_\alpha(1)|^2\, |\psi_\beta(2)|^2}{r_2\, r_{12}}\, d\tau_1\, d\tau_2 = \sum_k a_k\, B^k(n_\beta l_\beta ; n_\alpha l_\alpha) ,$$

$$\int \frac{\psi^*_\alpha(1)\, \Delta_1 \psi_\alpha(1)\, |\psi_\beta(2)|^2}{r_{12}}\, d\tau_1\, d\tau_2 = \sum_k a_k\, D^k(n_\alpha l_\alpha ; n_\beta l_\beta) ,$$

$$\int \frac{|\psi_\alpha(1)|^2\, \psi^*_\beta(2)\, \Delta_2 \psi_\beta(2)}{r_{12}}\, d\tau_1\, d\tau_2 = \sum_k a_k\, D^k(n_\beta l_\beta ; n_\alpha l_\alpha) .$$

Pour calculer numériquement les intégrales B^k et D^k, nous les avons écrites sous forme de combinaisons linéaires d'intégrales $P(Y, n_1 ; Z, n_2)$ si $k = 0$, $Q(Y, n_1 ; Z, n_2)$ si $k = 2$, avec la notation

$$P(Y, n_1 ; Z, n_2) = \int_0^\infty \int_0^\infty e^{-Yr_1}\, r_1^{n_1}\, e^{-Zr_2}\, r_2^{n_2}\, \frac{1}{r(b)}\, dr_1\, dr_2 ,$$

$$Q(Y, n_1 ; Z, n_2) = \int_0^\infty \int_0^\infty e^{-Yr_1}\, r_1^{n_1}\, e^{-Zr_2}\, r_2^{n_2}\, \frac{[r(a)]^2}{[r(b)]^3}\, dr_1\, dr_2 ,$$

$r(a)$ et $r(b)$ étant respectivement le plus petit et le plus grand de r_1 et r_2.

Détermination des intégrales $\left(nl \left| \frac{1}{r_{12}^2} \right| nl \right)$ *et* $\left(nl \left| \frac{1}{r_{12}^2} \right| n'l' \right)$ *pour les couches* $1s$, $2s$, $2p$. — Etant donné la complexité des calculs, nous avons traité séparé-

ment trois cas auxquels il est toujours possible de se ramener en développant le produit $|\psi_\alpha(1)|^2\,|\psi_\beta(2)|^2$.

Premier cas. — Calcul de l'intégrale

$$I = \int_0^{\pi} \sin\theta_1\,d\theta_1 \int_0^{2\pi} d\varphi_1 \int_0^{\pi} \sin\theta_2\,d\theta_2 \int_0^{2\pi} d\varphi_2 \int_0^{\infty} r_1^{n_1+2}\,e^{-kr_1}\,dr_1 \int_0^{\infty} r_2^{n_2+2}\,\frac{e^{-kr_2}}{r_{12}^2}\,dr_2\,,$$

avec $r_{12}^2 = r_1^2 + r_2^2 - 2\,r_1\,r_2\cos\gamma$, γ étant l'angle formé par les rayons vecteurs définis par $(r_1, \theta_1, \varphi_1)$ et $(r_2, \theta_2, \varphi_2)$.

On peut choisir un nouveau système d'axes en prenant la direction (θ_1, φ_1) comme axe d'origine, auquel cas $\gamma = \theta_2$. D'où

$$I = \int_0^{\pi} \sin\theta_1\,d\theta_1 \int_0^{2\pi} d\varphi_1 \int_0^{\infty} r_1^{n_1+2}\,e^{-kr_1}\,dr_1 \int_0^{\infty} r_2^{n_2}\,e^{-kr_2}\,dr_2 \times$$

$$\times \int_0^{\pi} \frac{2\,\pi\,r_2^2 \sin\theta_2\,d\theta_2}{r_1^2 + r_2^2 - 2\,r_1\,r_2\cos\theta_2}\,.$$

Posons

$$J = \int_0^{\infty} r_2^{n_2}\,e^{-kr_2}\,dr_2 \int_0^{\infty} \frac{2\,\pi\,r_2^2 \sin\theta_2\,d\theta_2}{r_1^2 + r_2^2 - 2\,r_1\,r_2\cos\theta_2}$$

et $\qquad u = -2\,r_1\,r_2\cos\theta_2\,, \qquad du = 2\,r_1\,r_2\sin\theta_2\,d\theta_2\,.$

$$J = \pi \int_0^{\infty} r_2^{n_2}\,e^{-kr_2}\,\frac{r_2}{r_1}\left[\mathrm{Log}\,(r_1^2 + r_2^2 - 2\,r_1\,r_2\cos\theta_2)\right]_{+1}^{-1} dr_2$$

$$= \frac{\pi}{r_1} \int_0^{\infty} \mathrm{Log}\,\frac{(r_1 + r_2)^2}{(r_1 - r_2)^2}\,r_2^{n_2+1}\,e^{-kr_2}\,dr_2\,.$$

Posons $r_2 = r_1\,x$ et $dr_2 = r_1\,dx$,

$$J = \frac{\pi}{r_1} \int_0^{\infty} \mathrm{Log}\,\frac{(1+x)^2}{(1-x)^2}\,r_1^{n_1+2}\,x^{n_2+1}\,e^{-kr_1 x}\,dx\,.$$

En introduisant les intégrations sur r_1, θ_1, φ_1,

$$I = 4\,\pi^2 \int_0^{\infty} x^{n_2+1}\,\mathrm{Log}\,\frac{(1+x)^2}{(1-x)^2}\,dx \int_0^{\infty} r_1^{n_1+n_2+3}\,e^{-k(1+x)r_1}\,dr_1\,.$$

Donc,

$$I = 4\,\pi^2\,\Gamma(n_1 + n_2 + 4) \int_0^{\infty} \frac{x^{n_2+1}}{[k\,(1+x)]^{n_1+n_2+4}}\,\mathrm{Log}\,\frac{(1+x)^2}{(1-x)^2}\,dx\,,$$

$\Gamma(n_1 + n_2 + 4)$ étant une fonction eulérienne. Donc

$$\boxed{I = \frac{4\,\pi^2}{k^{n_1+n_2+4}}\,\Gamma(n_1 + n_2 + 4) \int_0^{\infty} \frac{x^{n_2+1}}{(1+x)^{n_1+n_2+4}}\,\mathrm{Log}\left(\frac{1+x}{1-x}\right)^2 dx}\,.$$

Remarques. — *a*) Si ψ_α et ψ_β sont deux fonctions $1s$, $n_1 = n_2 = 0$ et

$$\int \frac{(1s_1)^2\,(1s_2)^2}{r_{12}^2}\,d\tau = \frac{4\,\pi^2}{k^4}\,\Gamma(4) \int_0^{\infty} \frac{x}{(1+x)^4}\,\mathrm{Log}\left(\frac{1+x}{1-x}\right)^2 dx\,.$$

b) Si ψ_α et ψ_β sont deux fonctions $2s$ (du type hydrogénoïde), l'intégrale $\int \frac{(2s_1)^2\,(2s_2)^2}{r_{12}^2}\,d\tau$ se décompose en une somme d'intégrales I, nécessitant le calcul de

$$T(m_1) = \int_0^\infty \frac{x^{m_1}}{(1+x)^{m_2}} \operatorname{Log}\left(\frac{1+x}{1-x}\right)^2 dx = T_1(m_1) + T_2(m_1) .$$

Les intégrales $T_1(m_1)$ et $T_2(m_1)$ correspondent au partage de l'intervalle d'intégration $(0, \infty)$ en deux intervalles : $(0,1)$ et $(1, \infty)$. Par le changement de x en $1/x$, on prouve aisément

$$T_1(m_1) = T_2(m_2 - m_1 - 2) , \qquad T_2(m_1) = T_1(m_2 - m_1 - 2) .$$

Nous résumons (tableau II) les valeurs de $T_1(m_1)$ utilisées dans la suite.

Tableau II

	$m_1 = 1$ $m_2 = 4$	$m_1 = 1$ $m_2 = 5$	$m_1 = 1$ $m_2 = 6$	$m_1 = 2$ $m_2 = 5$	$m_1 = 2$ $m_2 = 6$	$m_1 = 2$ $m_2 = 7$	$m_1 = 3$ $m_2 = 6$	$m_1 = 3$ $m_2 = 7$	$m_1 = 3$ $m_2 = 8$
$T_1(m_1)$	0,111 1	0,066 5	0,041 3	0,043 1	0,025 3	0,014 97	0,017 9	0,010 2	0,006 01

Deuxième cas. — Il est une généralisation du cas précédent en ce sens qu'il évalue l'intégrale

$$I = \int_0^\pi \sin\theta_1 \, d\theta_1 \int_0^{2\pi} d\varphi_1 \int_0^\pi \sin\theta_2 \, d\theta_2 \int_0^{2\pi} d\varphi_2 \int_0^\infty r_1^{n_1+2} \, e^{-k_1 r_1} \, dr_1 \int_0^\infty \frac{r_2^{n_2+2} \, e^{-k_2 r_2}}{r_{12}^2} \, dr_2 .$$

Par un calcul analogue au précédent, on trouve

$$I = 4\pi^2 \, \Gamma(n_1 + n_2 + 4) \int_0^\infty \frac{x^{n_2+1}}{(k_1 + k_2 x)^{n_1+n_2+4}} \operatorname{Log}\left(\frac{1+x}{1-x}\right)^2 dx .$$

Posons

$$F(k_1, k_2) = \int_0^\infty \frac{1}{(k_1 + k_2 x)^2} \operatorname{Log}\left(\frac{1+x}{1-x}\right)^2 dx .$$

En dérivant $n_1 + 1$ fois par rapport à k_1,

$$\frac{\partial^{n_1+1} F}{\partial k_1^{n_1+1}} = (-1)^{n_1+1} \, \Gamma(n_1 + 3) \int_0^\infty \frac{dx}{(k_1 + k_2 x)^{n_1+3}} \operatorname{Log}\left(\frac{1+x}{1-x}\right)^2 dx .$$

En dérivant $n_2 + 1$ fois par rapport à k_2,

$$\frac{\partial^{n_1+n_2+2} F}{\partial k_1^{n_1+1} \, \partial k_2^{n_2+1}} = (-1)^{n_1+n_2+2} \, \Gamma(n_1 + n_2 + 4) \int_0^\infty \frac{x^{n_2+1}}{(k_1 + k_2 x)^{n_1+n_2+4}} \operatorname{Log}\left(\frac{1+x}{1-x}\right)^2 dx .$$

Donc,

$$\boxed{I = (-1)^{n_1+n_2+2} \, 4\pi^2 \, \frac{\partial^{n_1+n_2+2} F}{\partial k_1^{n_1+1} \, \partial k_2^{n_2+1}}} .$$

Calcul de $F(k_1, k_2)$. La quantité sous le signe d'intégration de l'expression $F(k_1, k_2)$ n'est pas définie et continue pour $x = 1$, mais on remarque que si on change x en $1/x$, l'élément sous le signe d'intégration de

$$J(a) = \int_0^a \frac{1}{(k_1 + k_2 x)^2} \operatorname{Log}\left(\frac{1+x}{1-x}\right)^2 dx$$

se change en

$$\frac{1}{(k_2 + k_1 x)^2} \operatorname{Log}\left(\frac{1+x}{1-x}\right)^2 dx .$$

Par conséquent,

$$\int_{1/a}^{\infty} \frac{1}{(k_1 + k_2 x)^2} \operatorname{Log}\left(\frac{1+x}{1-x}\right)^2 dx$$

se déduit de la valeur de $J(a)$ en changeant k_1 en k_2 et k_2 en k_1. Il suffit donc de calculer $J(a)$ pour $a < 1$ et de faire tendre a vers 1.

Or, en intégrant par parties,

$$J(a) = -\frac{2}{k_2}\left[\frac{1}{k_1 + k_2 x} \operatorname{Log} \frac{1+x}{1-x}\right]_0^{a<1} + \frac{4}{k_2}\int_0^a \frac{dx}{(k_1 + k_2 x)(1 - x^2)}.$$

La décomposition en éléments simples de la fraction rationnelle

$$1/(k_1 + k_2 x)(1 - x^2)$$

et l'intégration de chaque terme aboutissent à

$$\frac{4}{k_2}\int_0^a \frac{dx}{(k_1 + k_2 x)(1 - x^2)} =$$

$$= \frac{4}{k_2}\left[A \operatorname{Log}(1+x) - B \operatorname{Log}(1-x) + \frac{C}{k_2} \operatorname{Log}(k_1 + k_2 x)\right]_0^a,$$

avec $A = 1/[2(k_1 - k_2)]$, $B = 1/[2(k_1 + k_2)]$, $C = k_2/(k_2^2 - k_1^2)$.

$$J(a) = -\frac{2}{k_2}\left[\frac{1}{k_1 + k_2 a} \operatorname{Log} \frac{1+a}{1-a}\right] +$$

$$+ \frac{4}{k_2}\left[A \operatorname{Log}(1+a) - B \operatorname{Log}(1-a) + \frac{C}{k_2} \operatorname{Log} \frac{k_1 + k_2 a}{k_1}\right].$$

Il suffit donc, pour trouver $F(k_1, k_2)$, de faire tendre a vers 1 dans l'expression suivante de $F(a)$:

$$F(a) = J(a) - \frac{2}{k_1}\left[\frac{1}{k_2 + k_1 a} \operatorname{Log} \frac{1+a}{1-a}\right] +$$

$$+ \frac{4}{k_1}\left[-A \operatorname{Log}(1+a) - B \operatorname{Log}(1-a) + \frac{C'}{k_1} \operatorname{Log} \frac{k_2 + k_1 a}{k_2}\right],$$

où $C' = k_1^2/(k_1^2 - k_2^2)$. Après développement de l'expression de $F(a)$, en posant

$$V(k_1, k_2, a) = -\frac{2}{k_1(k_2 + k_1 a)} - \frac{2}{k_2(k_1 + k_2 a)} - \frac{2}{k_1(k_1 - k_2)} + \frac{2}{k_2(k_1 - k_2)},$$

$$W(k_1, k_2, a) = \frac{2}{k_2(k_1 + k_2 a)} + \frac{2}{k_1(k_2 + k_1 a)} - \frac{2}{k_2(k_1 + k_2)} - \frac{2}{k_1(k_1 + k_2)},$$

$$F(a) = V(k_1, k_2, a) \operatorname{Log}(1+a) + W(k_1, k_2, a) \operatorname{Log}(1-a) +$$

$$+ 4\,\frac{1}{k_2^2 - k_1^2}\left(\operatorname{Log} \frac{k_1 + k_2 a}{k_1} - \operatorname{Log} \frac{k_2 + k_1 a}{k_2}\right),$$

on voit aisément que, pour a tendant vers 1, $V(k_1, k_2, a)$ et $W(k_1, k_2, a)$ tendent vers 0 et qu'il reste donc

$$\boxed{F(k_1, k_2) = 4(\operatorname{Log} k_2 - \operatorname{Log} k_1)/(k_2^2 - k_1^2)}.$$

Remarques. — Le calcul envisagé dans ce dernier cas concerne la détermination des intégrales $\int \frac{|\psi_\alpha(1)|^2 |\psi_\beta(2)|^2}{r_{12}^2} d\tau_1 d\tau_2$ lorsque ψ_α est une fonction ns, ψ_β

étant une fonction n's ($n \neq n'$). Mais il intervient aussi pour calculer l'intégrale $\int \frac{[ns(1)]^2 [ns(2)]^2}{r_{12}^2} d\tau_1 d\tau_2$ quand on utilise pour partie radiale de la fonction ns une expression analytique mettant en jeu deux exponentielles différentes (par exemple une fonction de Morse). De plus, on utilisera aussi ce dernier calcul pour les intégrales $\int \frac{[ns(1)]^2 [np(2)]^2}{r_{12}^2} d\tau$ car, les électrons 1 et 2 jouant le même rôle, on peut faire un changement d'axes et prendre la direction (θ_2, φ_2) comme axe d'origine. On peut alors remplacer, dans l'intégrale à calculer, γ par θ_1.

Troisième cas. — Il concerne les intégrales $\int \frac{|\psi_\alpha(1)|^2 |\psi_\beta(2)|^2}{r_{12}^2} d\tau$ faisant intervenir deux fonctions p. Elles se décomposent en effet en intégrales du type

$$J = \int_0^\infty dr_1 \int_0^\infty dr_2 \int_0^\pi d\theta_1 \int_0^\pi d\theta_2 \int_0^{2\pi} d\varphi_1 \int_0^{2\pi} d\varphi_2 \times$$
$$\times r_1^{n_1+2} e^{-\alpha_1 r_1} r_2^{n_2+2} e^{-\alpha_2 r_2} \frac{f_1(\cos\theta_1) \sin\theta_1 f_2(\cos\theta_2) \sin\theta_2}{r_{12}^2},$$

avec $r_{12}^2 = r_1^2 + r_2^2 - 2 r_1 r_2 \cos\gamma$. On calcule d'abord l'intégrale

$$L = \int_0^\infty dr_1 \int_0^\infty dr_2 \, r_1^{n_1+2} e^{-\alpha_1 r_1} r_2^{n_2+2} e^{-\alpha_2 r_2} \frac{1}{r_{12}^2}$$
$$= \int_0^\infty dr_1 \left(\int_0^{r_1} \dots dr_2 + \int_{r_1}^\infty \dots dr_2 \right) = L_1 + L_2 .$$

Si on effectue le changement de variable $r_2 = r_1 x$,

$$L_1 = \int_0^\infty dr_1 \int_0^1 r_1^{n_1+2} e^{-\alpha_1 r_1} (r_1 x)^{n_2+2} e^{-\alpha_2 r_1 x} \frac{r_1 \, dx}{r_1^2 (1 - 2x\cos\gamma + x^2)},$$

$$L_1 = \int_0^\infty \frac{x^{n_2+2} \, dx}{1 - 2x\cos\gamma + x^2} \int_0^\infty r_1^{n_1+n_2+3} e^{-(\alpha_1+\alpha_2 x) r_1} dr_1 ,$$

$$L_1 = \Gamma(n_1 + n_2 + 4) \int_0^1 \frac{x^{n_2+2}}{(\alpha_1 + \alpha_2 x)^{n_1+n_2+4}} \frac{dx}{1 - 2x\cos\gamma + x^2} .$$

On voit que si on change x en $1/x$, L_1 devient

$$L_1' = \Gamma(n_1 + n_2 + 4) \int_1^\infty \frac{x^{n_1+2}}{(\alpha_2 + \alpha_1 x)^{n_1+n_2+4}} \frac{dx}{1 - 2x\cos\gamma + x^2} ;$$

n_1 s'est changé en n_2 et n_2 en n_1, en même temps que α_1 s'est changé en α_2 et α_2 en α_1. Ceci permet de démontrer aisément que

$$L_2 = \Gamma(n_1 + n_2 + 4) \int_1^\infty \frac{x^{n_2+2}}{(\alpha_1 + \alpha_2 x)^{n_1+n_2+4}} \frac{dx}{1 - 2x\cos\gamma + x^2} .$$

Donc

$$J = \Gamma(n_1 + n_2 + 4) \int_0^\pi d\theta_1 \int_0^\pi d\theta_2 \int_0^{2\pi} d\varphi_1 \int_0^{2\pi} d\varphi_2 \int_0^\infty f_1(\cos\theta_1) \sin\theta_1 \times$$
$$\times f_2(\cos\theta_2) \sin\theta_2 \frac{x^{n_2+2} \, dx}{(\alpha_1 + \alpha_2 x)^{n_1+n_2+4}} \frac{1}{1 - 2x\cos\gamma + x^2} .$$

L'intégrale double $D = \int_0^{\pi} d\theta_2 \int_0^{2\pi} \frac{f_2(\cos\theta_2)\sin\theta_2}{1 - 2x\cos\gamma + x^2} d\varphi_2$ se calcule en effectuant un changement de variables : θ_1 et φ_1 étant fixés, $\varphi = \varphi_1 - \varphi_2$ est le dièdre opposé à la face γ ; on peut donc prendre comme nouvelles variables γ et Φ (Φ dièdre opposé à la face θ_2) au lieu de θ_2 et φ. L'élément d'aire sous le signe d'intégration $\sin\theta_2\, d\theta_2\, d\varphi_2$ est alors remplacé par $\sin\gamma\, d\gamma\, d\Phi$. De plus,

$$\cos\theta_2 = \cos\theta_1\cos\gamma + \sin\theta_1\sin\gamma\cos\Phi .$$

Donc

$$D = \int_0^{\pi} d\gamma \int_0^{2\pi} \frac{f_2(\cos\theta_2)\sin\gamma}{1 - 2x\cos\gamma + x^2} d\Phi = \int_0^{\pi} \frac{\sin\gamma\, d\gamma}{1 - 2x\cos\gamma + x^2} \int_0^{2\pi} f_2(\cos\theta_2)\, d\Phi$$

et

$$J = 2\pi\,\Gamma(n_1 + n_2 + 4) \int_0^{\infty} \frac{x^{n_2+2}\, dx}{(\alpha_1 + \alpha_2 x)^{n_1+n_2+4}} \int_0^{\pi} f_1(\cos\theta_1)\sin\theta_1\, d\theta_1 \times$$
$$\times \int_0^{\pi} \frac{\sin\gamma\, d\gamma}{1 - 2x\cos\gamma + x^2} \int_0^{2\pi} f_2(\cos\theta_2)\, d\Phi .$$

C) Calcul des $J_{\alpha\beta\gamma}$. — En développant l'opérateur h(1, 2, 3) on écrit

$$J_{\alpha\beta\gamma} = \int \psi_\alpha^*(1)\,\psi_\beta^*(2)\,\psi_\gamma^*(3)\left[-4\left(\frac{H_1}{r_{23}} + \frac{H_2}{r_{13}} + \frac{H_3}{r_{12}}\right) + \right.$$
$$\left. + \frac{8}{r_{12}\,r_{13}} + \frac{8}{r_{12}\,r_{23}} + \frac{8}{r_{13}\,r_{23}}\right] \psi_\alpha(1)\,\psi_\beta(2)\,\psi_\gamma(3)\, d\tau_1\, d\tau_2\, d\tau_3 .$$

Les opérateurs H_i/r_{jk} étant les produits d'un opérateur monoélectronique par un opérateur biélectronique,

$$\int |\psi_\alpha(1)|^2 \frac{H_1}{r_{23}} |\psi_\beta(2)|^2\, |\psi_\gamma(3)|^2\, d\tau =$$
$$= \left[(n_\alpha l_\alpha |\Delta| n_\alpha l_\alpha) + 2Z\,A(n_\alpha l_\alpha)\right]\left[\sum_k a_k F^k(n_\beta l_\beta ; n_\gamma l_\gamma)\right].$$

Par contre, une intégrale des types $J^{12,13}$, $J^{12,23}$, $J^{13,23}$ se décompose en une somme de termes, produits d'intégrales portant sur les variables angulaires $\theta_1, \theta_2, \theta_3$, $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ par des intégrales portant sur les variables radiales r_1, r_2, r_3. On voit aisément qu'on passe de $J^{12,13}$ à $J^{12,23}$, de $J^{12,13}$ à $J^{13,23}$ en permutant respectivement α et β dans le premier cas, α et γ dans le deuxième. On aura donc toutes les valeurs possibles des coefficients des intégrales radiales des $J^{12,13}$, $J^{12,23}$, $J^{13,23}$ en ne considérant que l'opérateur $1/r_{12}\,r_{13}$.

$$J^{12,13} = \sum_{k_1=0}^{\infty} \sum_{m_1=-k_1}^{+k_1} \frac{(k_1 - |m_1|)!}{(k_1 + |m_1|)!} \sum_{k_2=0}^{\infty} \sum_{m_2=-k_2}^{+k_2} \frac{(k_2 - |m_2|)!}{(k_2 + |m_2|)!} f_\alpha f_\beta f_\gamma \times$$
$$\times \int_0^{2\pi} e^{-im_1\varphi_2} \frac{d\varphi_2}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{-im_2\varphi_3} \frac{d\varphi_3}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{i(m_1+m_2)\varphi_1} \frac{d\varphi_1}{2\pi} \times$$
$$\times \int_0^{\pi} \left[P_{l_\alpha}^{|m_{l_\alpha}|}(\cos\theta_1)\right]^2 P_{k_1}^{|m_1|}(\cos\theta_1)\, P_{k_2}^{|m_2|}(\cos\theta_1)\sin\theta_1 \frac{d\theta_1}{2} \times$$
$$\times \int_0^{\pi} \left[P_{l_\beta}^{|m_{l_\beta}|}(\cos\theta_2)\right]^2 P_{k_1}^{|m_1|}(\cos\theta_2)\sin\theta_2 \frac{d\theta_2}{2} \times$$

$$\times \int_0^{\pi} \left[P_{l_\gamma}^{|m_{l\gamma}|}(\cos\theta_3)\right]^2 P_{k_2}^{|m_2|}(\cos\theta_3) \sin\theta_3 \frac{d\theta_3}{2} \int_0^{\infty} dr_1 \int_0^{\infty} dr_2 \int_0^{\infty} dr_3 \times$$

$$\times |P(n_\alpha l_\alpha ; r_1)|^2 |P(n_\beta l_\beta ; r_2)|^2 |P(n_\gamma l_\gamma ; r_3)|^2 \frac{[r(a)]^{k_1}}{[r(b)]^{k_1+1}} \frac{[r(c)]^{k_2}}{[r(d)]^{k_2+1}},$$

en posant $f_\alpha = (-1)^{(m_{l\alpha}+|m_{l\alpha}|)} (2 l_\alpha + 1) (l_\alpha - |m_{l\alpha}|)!/(l_\alpha + |m_{l\alpha}|)!$.

Dans la formule ci-dessus, $r(a)$ et $r(b)$ sont respectivement le plus petit et le plus grand de r_1 et r_2, $r(c)$ et $r(d)$ étant le plus petit et le plus grand de r_1 et r_3. Les intégrations sur les φ montrent que $J^{12,13}$ n'existe que pour les valeurs de m_1 et m_2 remplissant les conditions $m_1 = m_2 = 0$.

Pour effectuer les intégrations sur les θ_1, θ_2, θ_3, il suffit d'appliquer quelques résultats relatifs aux polynômes de Legendre, entre autres

$$\int_0^{\pi} P_n^m(\cos\theta) P_l^m(\cos\theta) \sin\theta \, d\theta = 0 \quad \text{si} \quad n \neq l ,$$

$$\int_0^{\pi} \left[P_n^m(\cos\theta)\right]^2 \sin\theta \, d\theta = \frac{(n+m)!}{(n-m)!} \frac{2}{2n+1} .$$

De plus, le carré d'un polynôme de Legendre de degré p et d'ordre $q \leqq p$ se développe en série de polynômes de Legendre d'ordre 0 et de degré inférieur ou égal à 2p (les coefficients étant ceux de la série de Clebsch-Gordan)

$$\left[P_p^q(\cos\theta)\right]^2 = a_0 P_0(\cos\theta) + a_1 P_1(\cos\theta) + \ldots + a_{2p} P_{2p}(\cos\theta) .$$

Pour déterminer a_0, a_1, ..., a_{2p} il suffit de multiplier l'identité par $P_r(\cos\theta)$ et d'intégrer : $\int_0^{\pi} \left[P_p^q(\cos\theta)\right]^2 P_r(\cos\theta) \sin\theta \, d\theta = \frac{2 a_r}{2r+1}$ pour $r = 0, 1, 2, \ldots, 2p$; quand $r > 2p$, l'intégrale à gauche disparaît.

En conséquence, les intégrations sur les variables θ_2 et θ_3 n'annulent pas $J^{12,13}$ à condition que les indices k_1 et k_2 soient pairs et vérifient, dans le cas général, $k_1 \leqq 2 l_\beta$ et $k_2 \leqq 2 l_\gamma$.

De même, l'intégration sur la variable θ_1 exigeant le développement de $[P_{l_\alpha}^{|m_{l\alpha}|}]^2$ en série de polynômes de Legendre de degré pair inférieur ou égal à $2 l_\alpha$, la formule de Gaunt [26] relative à l'intégration du produit de trois polynômes de Legendre montre que $J^{12,13}$ n'est pas nulle s'il existe un nombre pair x compris entre 0 et $2 l_\alpha$ (l'intervalle incluant les bornes) tel que soit vérifiée la double inégalité $k_1 + k_2 \geqq x \geqq |k_1 - k_2|$.

En définitive, l'intégrale $J^{12,13}$ peut s'écrire sous la forme

$$J^{12,13} = \sum_k A_k(l_\alpha m_{l\alpha} ; l_\beta m_{l\beta} ; l_\gamma m_{l\gamma}) F^k(n_\alpha l_\alpha ; n_\beta l_\beta ; n_\gamma l_\gamma) ,$$

l'indice k ne prenant que quelques valeurs résultant de combinaisons possibles des indices k_1 et k_2 ($k = k_1 + k_2$). Dans les coefficients A_k provenant des intégrations sur les θ et φ, les coefficients de normalisation des ψ sont inclus. Le tableau III résume les valeurs des coefficients A_k pour les intégrales $J^{12,13}$ ne mettant en jeu que des fonctions monoélectroniques ns, $n's$, $n''p$. Nous remarquons que la permutation des indices β et γ ne fait qu'intervertir les coefficients A_0^2 et A_2^0.

L'intégrale triple $F^k(n_\alpha l_\alpha ; n_\beta l_\beta ; n_\gamma l_\gamma)$ se ramène assez aisément à une intégrale simple sur la variable r_1. Elle peut s'écrire sous forme d'une combinaison

Tableau III

			$A_k(l_\alpha\, m_{l_\alpha}\,;\, l_\beta\, m_{l_\beta}\,;\, l_\gamma\, m_{l_\gamma})$			
			$k_1 = 0$ $k_2 = 0$	$k_1 = 2$ $k_2 = 0$	$k_1 = 0$ $k_2 = 2$	$k_1 = 2$ $k_2 = 2$
s	s	s	1			
s	s	$p_{0,\pm1}$	1			
s	p_0	p_0	1			4/125
s	p_0	$p_{\pm1}$	1			— 2/125
s	$p_{\pm1}$	$p_{\pm1}$	1			1/125
$p_{0,\pm1}$	s	s	1			
p_0	p_0	s	1	4/25		
p_0	$p_{\pm1}$	s	1	— 2/25		
$p_{\pm1}$	p_0	s	1	— 2/25		
$p_{\pm1}$	$p_{\pm1}$	s	1	1/25		
p_0	p_0	$p_{\pm1}$	1	4/25	— 2/25	— 22/875
p_0	$p_{\pm1}$	$p_{\pm1}$	1	— 2/25	— 2/25	11/875
$p_{\pm1}$	$p_{\pm1}$	p_{-1}	1	1/25	1/25	1/175
$p_{\pm1}$	$p_{\pm1}$	p_0	1	1/25	— 2/25	— 2/175
$p_{\pm1}$	p_0	$p_{\pm1}$	1	— 2/25	1/25	— 2/175
$p_{\pm1}$	p_0	p_0	1	— 2/25	— 2/25	4/175

linéaire de termes $M(X_1\, n_1\,;\, X_2\, n_2\,;\, X_3\, n_3)$ ainsi définis :

$$M(X_1\, n_1\,;\, X_2\, n_2\,;\, X_3\, n_3) =$$

$$= \int\int\int \mathbf{e}^{-X_1 r_1}\, r_1^{n_1}\, \mathbf{e}^{-X_2 r_2}\, r_2^{n_2}\, \mathbf{e}^{-X_3 r_3}\, r_3^{n_3}\, \frac{[r(a)]^{k_1}}{[r(b)]^{k_1+1}}\, \frac{[r(c)]^{k_2}}{[r(d)]^{k_2+1}}\, dr_1\, dr_2\, dr_3\,.$$

Suivant les valeurs de k_1 et k_2, chacune de ces intégrales M se décompose en une combinaison linéaire d'intégrales des types $P(Y_1\, m_1\,;\, X_3\, n_3)$ ou $P(Y_2\, m_2\,;\, X_2\, n_2)$ si $k_1 = k_2 = 0$, $Q(Y_1\, m_1\,;\, X_3\, n_3)$ ou $Q(Y_2\, m_2\,;\, X_2\, n_2)$ si $k_1 = k_2 = 2$.

D) Calcul des $J_{\alpha\beta\gamma\delta}$. — L'opérateur $K(1, 2, 3, 4)$ est la somme des trois opérateurs $8/r_{12}\, r_{34}$, $8/r_{13}\, r_{24}$, $8/r_{14}\, r_{23}$. Donc chaque terme $J_{\alpha\beta\gamma\delta}$ est la somme de trois intégrales portant sur les coordonnées de quatre électrons, chacune étant le produit de deux intégrales biélectroniques déjà étudiées :

$$J_{\alpha\beta\gamma\delta} = 2\,(J_{\alpha\beta}\, J_{\gamma\delta} + J_{\alpha\gamma}\, J_{\beta\delta} + J_{\alpha\delta}\, J_{\beta\gamma})\,.$$

2. Forme explicite de I_2 pour un système à couches complètes. — Pour que la formule démontrée précédemment,

$$I_2 = \sum_\alpha I'_\alpha + \sum_{(\alpha\beta)} J'_{\alpha\beta} + \sum_{(\alpha\beta\gamma)} J_{\alpha\beta\gamma} + \sum_{(\alpha\beta\gamma\delta)} J_{\alpha\beta\gamma\delta}\,,$$

soit rapidement applicable à des configurations précises (à couches complètes), nous avons démontré des formules générales explicitant I_{21}, I_{22} I_{23}, I_{24} en fonction des différentes intégrales définies au paragraphe précédent.

A) En ce qui concerne I_{21} et I_{22}, c'est-à-dire dans le cas d'opérateurs mono- et biélectroniques, nous utiliserons les résultats démontrés par Shortley [27] pour I_1 et que nous résumerons ainsi :

a) pour une intégrale I'_α, après intégration sur les variables angulaires on trouve $I'(n_\alpha\, l_\alpha)$, résultat indépendant du nombre m_{l_α} de telle sorte que, si q(nl) désigne le nombre d'orbitales occupées dans la couche nl, on a

$$I_{21} = \sum_\alpha I'_\alpha = \sum_{(nl)} q(nl)\, I'(nl)\,;$$

b) pour une paire d'orbitales (α, β), l'intégration sur les variables angulaires fournit un coefficient 1 à toutes les intégrales qui ne mettent en jeu dans un terme $J_{\alpha\beta}$ que les opérateurs Δ et $1/r$. Comme à l'intérieur d'une couche de q(nl) orbitales occupées il y a $C^2_{q(nl)}$ paires d'orbitales (α, β), le coefficient de chaque intégrale A^2(nl), 2 (nl |Δ| nl)^2, 2 A(nl) (nl |Δ| nl) est $C^2_{q(nl)} = q(nl)\,[q(nl) - 1]/2$. De même, pour les intégrales B^k(nl, nl), D^k(nl, nl), le coefficient a_0 étant toujours égal à 1, chaque intégrale B^0(nl, nl) et D^0(nl, nl) doit être multipliée par $2\,C^2_{q(nl)}$ pour tenir compte de l'interaction entre tous les électrons de cette même couche nl. Par contre, si deux couches (supposées complètes) entrent en jeu (donc nl $\neq$ n'l'), le coefficient de chaque intégrale B^0(nl ; n'l'), B^0(n'l' ; nl), D^0(nl ; n'l'), D^0(n'l' ; nl) s'écrit q(nl) q(n'l'). De plus, il a été démontré que les coefficients a_k vérifient, pour $m_{l\alpha}$ quelconque,

$$\sum_{m_{l\beta}} a_k(l_\alpha\, m_{l\alpha}\,;\, l_\beta\, m_{l\beta}) = 0 \quad \text{pour} \quad k > 0\,,$$

la sommation ayant lieu sur toutes les valeurs de $m_{l\beta}$, à l'intérieur d'une couche $n_\beta\, l_\beta$ complète. En conséquence, les seules contributions à I_{22} des intégrales B^k et D^k (pour $k > 0$) proviennent des intégrales B^k(nl ; nl) et D^k(nl ; nl) auxquelles est affecté le coefficient $\sum_{(m_{l\alpha}, m_{l\beta})} a_k(lm_{l\alpha}\,;\, lm_{l\beta})$. Les intégrales B^k(nl ; n'l') et D^k(nl ; n'l') disparaissent, leur coefficient étant nul. La sommation $\sum_{(m_{l\alpha}, m_{l\beta})} a_k(lm_{l\alpha}\,;\, lm_{l\beta})$ s'effectue sur tous les couples ($m_{l\alpha}$, $m_{l\beta}$), y compris ceux tels que $m_{l\alpha} = m_{l\beta}$. En particulier, pour la couche $(np)^6$, à $k = 2$ correspondent les intégrales $B^2(np\,;\,np)$, $D^2(np\,;\,np)$ affectées du coefficient — 6/25, comme le montre le tableau IV.

Tableau IV

α	β	a_0	$25\,a_2$
np 1 +	np 0 +	1	— 2
	— 1 +	1	+ 1
	1 —	1	+ 1
	0 —	1	— 2
	— 1 —	1	+ 1
np 0 +	np — 1 +	1	— 2
	1 —	1	— 2
	0 —	1	+ 4
	— 1 —	1	— 2
np — 1 +	np 1 —	1	+ 1
	0 —	1	— 2
	— 1 —	1	+ 1
np 1 —	np — 1 —	1	+ 1
	0 —	1	— 2
np 0 —	np — 1 —	1	— 2
Total		15	— 6

En définitive, pour un nombre quelconque de couches s et p complètes,

$$I_{22} = \sum_{nl} 2\,C^2_{q(nl)}(nl\,|\Delta|\,nl)^2 + \sum_{nl,n'l'} 2\,q(nl)\,q(n'l')\,(nl\,|\Delta|\,nl)\,(n'l'\,|\Delta|\,n'l') +$$

$$+ 4\,Z\left\{\sum_{nl} 2\,C^2_{q(nl)}\,A(nl)\,(nl\,|\Delta|\,nl) +\right.$$

$$\left. + \sum_{nl,n'l'} q(nl)\,q(n'l')\,[A(nl)\,(n'l'\,|\Delta|\,n'l') + A(n'l')\,(nl\,|\Delta|\,nl)]\right\} +$$

$$+ 8\,Z^2\left[\sum_{(nl)} C^2_{q(nl)}\,A^2(nl) + \sum_{nl,n'l'} q(nl)\,q(n'l')\,A(nl)\,A(n'l')\right] —$$

$$-8Z\left[2\sum_{nl} C^2_{q(nl)}\,B^0(nl,nl)+\sum_{nl,n'l'} q(nl)\,q(n'l')\left[B^0(nl,n'l')+B^0(n'l',nl)\right]+\right.$$
$$\left.+2\sum_{nl,k} A_{lk}\,B^k(nl,nl)\right]-4\left[2\sum_{(nl)} C^2_{q(nl)}\,D^0(nl,nl)+\right.$$
$$+\sum_{nl,n'l'} q(nl)\,q(n'l')\left[D^0(nl,n'l')+D^0(n'l',nl)\right]+2\sum_{nl,k} A_{lk}\,D^k(nl,nl)\Big]+$$
$$+4\left[\sum_{nl} C^2_{q(nl)}\left(nl\left|\frac{1}{r^2_{12}}\right|nl\right)+\sum_{nl,n'l'} q(nl)\,q(n'l')\left(nl\left|\frac{1}{r^2_{12}}\right|n'l'\right)\right].$$

B) Une formule analogue peut être écrite pour I_{23}, introduisant les intégrales $F^k(n_\alpha l_\alpha\,;\,n_\beta l_\beta\,;\,n_\gamma l_\gamma)$ définies plus haut. Cependant, plusieurs sortes de termes seront à considérer suivant que les intégrales $J^{12,13}_{\alpha\beta\gamma}$ donc les F^k mettent en jeu une, deux, trois couches distinctes. Pour un ensemble $(\alpha\,\beta\,\gamma)$ d'orbitales, le coefficient A_0 est toujours égal à 1. A l'intérieur d'une seule couche de q(nl) orbitales occupées il y a $C^3_{q(nl)}$ ensembles $(\alpha\,\beta\,\gamma)$; donc le coefficient de chaque $F^0(nl, nl, nl)$ est toujours $3\,C^3_{q(nl)}$ en raison des trois opérateurs $1/r_{12}\,r_{13}$, $1/r_{12}\,r_{23}$, $1/r_{13}\,r_{23}$. En ce qui concerne les intégrales F^0 qui mettent en jeu deux couches précises nl et n'l', l'interaction de deux électrons de la couche nl avec un seul de la couche n'l' se traduit par la somme $2\,F^0(nl, nl, n'l') + F^0(n'l', nl, nl)$ à multiplier par $C^2_{q(nl)}\,q(n'l')$ pour l'ensemble des deux couches.

Quant aux intégrales F^0 qui font intervenir trois couches distinctes nl, n'l', n''l'', l'interaction des électrons, chacun appartenant à une des trois couches, se traduit par la somme $F^0(nl, n'l', n''l'') + F^0(n'l', nl, n''l'') + F^0(n''l'', nl, n'l')$. Pour l'ensemble des trois couches, cette somme est à multiplier par le produit des trois quantités qui représentent le nombre d'électrons dans chaque couche, soit $q(nl)\,q(n'l')\,q(n''l'')$. Aux intégrales F^k (pour $k > 0$) devant s'ajouter dans ces trois cas aux intégrales F_0 correspondantes sont attribués des coefficients $\sum A_k$ qu'on calcule aisément à partir du tableau III en faisant la somme, pour chaque valeur de k, d'autant de coefficients qu'il y a de combinaisons possibles $(\alpha\,\beta\,\gamma)$, compte tenu des trois opérateurs $1/r_{12}\,r_{13}$, $1/r_{12}\,r_{23}$, $1/r_{13}\,r_{23}$ (un indice α, rappelons-le, désignant l'ensemble des nombres $n_\alpha\,l_\alpha\,m_{l_\alpha}\,m_{s_\alpha}$). Nous résumons ci-dessous les différentes valeurs possibles de $\sum A_k$, pour la couche $(np)^6$:

$$\sum A_2(np, np, n's) = -24/25\,,\quad \sum A_4(n's, np, np) = -12/125\,,$$
$$\sum A_2(np, np, np) = -48/25\,,\quad \sum A_4(np, np, np) = -144/875\,.$$

En ce qui concerne les intégrales correspondant aux opérateurs Δ_1/r_{23} et $1/r_1\,r_{23}$, elles sont le produit d'une intégrale monoélectronique $A(n_\alpha\,l_\alpha)$ ou $(n_\alpha\,l_\alpha\,|\Delta|\,n_\alpha\,l_\alpha)$ par une intégrale biélectronique déjà étudiée

$$F^0(n_\beta l_\beta\,;\,n_\gamma l_\gamma)+\sum_k a_k\,F^k(n_\beta l_\beta\,;\,n_\gamma l_\gamma)\,.$$

Plusieurs cas sont à envisager pour écrire la contribution à I_{23} de toutes ces intégrales suivant qu'une, deux ou trois couches distinctes sont en jeu. Lorsqu'une *seule couche* nl *intervient*, le coefficient de $F^0(nl, nl)$ est 3 fois le nombre de combinaisons des q(nl) électrons 3 par 3 et le coefficient de chaque $F^k(nl, nl)$ est la somme de $3\,C^3_{q(nl)}$ coefficients a_k pour la couche complète. Nous la désignerons

par $\sum' a_k$ pour la distinguer de $\sum a_k$ qui représente la somme déjà calculée de $C^2_{q(nl)}$ tels coefficients, cette dernière étant le coefficient de q(n'l') A(n'l') F^k(nl, nl) et de q(n'l') (n'l' |Δ| n'l') F^k(nl, nl), *lorsque deux couches distinctes* sont en jeu. Si *trois couches distinctes* nl, n'l', n''l'' *interviennent*, seules les intégrales F^0 correspondantes donnent leur contribution du fait que, pour $k > 0$, la sommation pour des couches complètes doit tenir compte de la relation $\sum_k a_k(lm_l ; l'm_{l'}) = 0$. Dans ce dernier cas, il faut expliciter les intégrales F^0 correspondant aux permutations possibles de nl, n'l', n''l'' en raison des trois opérateurs à envisager simultanément Δ_1/r_{23}, Δ_2/r_{13}, Δ_3/r_{12} d'une part et $1/r_1\, r_{23}$, $1/r_2\, r_{13}$, $1/r_3\, r_{12}$ d'autre part. Nous développons ci-dessous la formule complète de I_{23} après avoir résumé les différentes valeurs possibles de $\sum' a_k$ et $\sum a_k$.

$$\boxed{\begin{array}{l}\sum' a_2(ns, ns) = 0 = \sum a_2(ns, ns)\ , \\ \sum' a_2(np, np) = -\,24/25\ , \quad \sum a_2(np, np) = -\,6/25\ .\end{array}}$$

$$\begin{aligned}
I_{23} = {} & 8 \sum_{(nl)} 3\, C^3_{q(nl)}\, F^0(nl, nl, nl) + 8 \sum_{(nl),k} \sum A_k\, F^k(nl, nl, nl) + \\
& + 8 \sum_{nl,n'l'} q(n'l')\, C^2_{q(nl)} \left[2\, F^0(nl, nl, n'l') + F^0(n'l', nl, nl)\right] + \\
& + 8 \sum_{nl,n'l',k} \left[\sum A_k\, F^k(nl, nl, n'l') + \sum A_k\, F^k(n'l', nl, nl)\right] + \\
& + 8 \sum_{nl,n'l'} q(nl)\, C^2_{q(n'l')} \left[2\, F^0(n'l', n'l', nl) + F^0(nl, n'l', n'l')\right] + \\
& + 8 \sum_{nl,n'l',k} \left[\sum A_k\, F^k(n'l', n'l', nl) + \sum A_k\, F^k(nl, n'l', n'l')\right] + \\
& + 8 \sum_{nl,n'l',n''l''} q(nl)\, q(n'l')\, q(n''l'') \left[F^0(nl, n'l', n''l'') + F^0(n'l', nl, n''l'') + \right. \\
& \left. + F^0(n''l'', n'l', nl)\right] + \sum_{nl} 3\, C^3_{q(nl)}\, W(nl)\, F^0(nl, nl) + \sum_{nl,k} W(nl) \sum' a_k\, F^k(nl, nl) + \\
& + \sum_{nl,n'l'} q(n'l')\, C^2_{q(nl)} \left[2\, W(nl)\, F^0(nl, n'l') + W(n'l')\, F^0(nl, nl)\right] + \\
& + \sum_{nl,n'l',k} \left[q(n'l')\, W(n'l') \sum a_k\, F^k(nl, nl)\right] + \\
& + \sum_{nl,n'l'} q(nl)\, C^2_{q(n'l')} \left[2\, W(n'l')\, F^0(nl, n'l') + W(nl)\, F^0(n'l', n'l')\right] + \\
& + \sum_{nl,n'l',k} \left[q(nl)\, W(nl) \sum a_k\, F^k(n'l', n'l')\right] + \sum_{nl,n'l',n''l''} q(nl)\, q(n'l')\, q(n''l'') \times \\
& \times \left[W(nl)\, F^0(n'l', n''l'') + W(n'l')\, F^0(nl, n''l'') + W(n''l')\, F^0(nl, n'l')\right].
\end{aligned}$$

On a posé, pour la commodité de l'écriture $W(nl) = -\,8\, Z\, A(nl) - 4\,(nl\ |\Delta|\ nl)$.

C) Pour expliciter I_{24} dans le cas le plus général qui nous intéresse (trois couches complètes) nous ajouterons les contributions apportées par la mise en jeu d'une seule couche (ce ne peut être que la couche p), de deux couches (s et s ou s et p), de trois couches (s, s, p). Les intégrales sont toutes le produit de deux intégrales biélectroniques et, *lorsqu'une seule couche* nl *intervient*, compte tenu de la présence des trois opérateurs $1/r_{12}\, r_{34}$, $1/r_{13}\, r_{24}$, $1/r_{14}\, r_{23}$, il suffit de faire la somme de $3\, C^4_{q(nl)}$ produits de la forme

$$\left[\sum_{k} a_k F^k(nl\,;\,nl)\right]\left[\sum_{k'} a_{k'} F^{k'}(nl\,;\,nl)\right],$$

avec k et k' $\geqq 0$. D'où la contribution à I_{24} d'une seule couche complète, comportant plus de quatre électrons : $\sum_{k,k'} A_{kk'1}\, F^k(nl\,;\,nl)\, F^{k'}(nl\,;\,nl)$.

Nous avons démontré

$$\begin{aligned} &A_{00p} = 45\,, \quad A_{02p} = (15/25) - (6/25) = 9/25\,, \\ &A_{20p} = (9/25) - (54/25) = -45/25\,, \quad A_{22p} = 21/(25)^2\,. \end{aligned}$$

Donc si la couche complète est une couche p, la contribution à I_{24} s'écrit

$$45\,[F^0(np, np)]^2 - \frac{36}{25}\, F^0(np, np)\, F^2(np, np) + \frac{21}{(25)^2}\, F^2(np, np)\, F^2(np, np)\,.$$

Le cas où interviennent *deux couches distinctes* nl, n'l' doit inclure deux possibilités ; la première introduisant deux électrons de chaque couche, il faut pour avoir la contribution à I_{24} faire la somme de $C^2_{q(nl)}\, C^2_{q(n'l')}$ expressions de la forme

$$\left[\sum_{k} a_k F^k(nl, nl)\right]\left[\sum_{k'} a_{k'} F^{k'}(n'l', n'l')\right] + 2\,[F^0(nl, n'l')]^2\,,$$

donc, au total,

$$2\, C^2_{q(nl)}\, C^2_{q(n'l')}[F^0(nl, n'l')]^2 + \sum_{k,k'} A_{kk'll'}\, F^k(nl, nl)\, F^{k'}(n'l', n'l')\,.$$

Nous avons calculé : $A_{00ll'} = C^2_{q(nl)}\, C^2_{q(n'l')}$ pour tout l et l' ; $A_{02sp} = -6/25$.

La deuxième possibilité introduit un seul électron de la première couche et trois électrons de la deuxième (qui doit être une couche p). La contribution à I_{24} de cette possibilité est la somme de 3 q(nl) $C^3_{q(n'l')}$ termes de la forme

$$\left[\sum_{k} a_k F^k(nl, n'l')\right]\left[\sum_{k'} a_{k'} F^{k'}(n'l', n'l')\right] = \sum_{k,k'} B_{kk',ll'}\, F^k(nl, n'l')\, F^{k'}(n'l', n'l')\,.$$

Nous avons démontré :

$$B_{00sp} = 3\ q(nl)\ C^3_{q(n'l')}\,, \quad B_{20sp} = B_{22sp} = 0\,, \quad B_{02sp} = -30/25\,.$$

Le dernier cas, celui où interviennent trois couches nl, n'l', n''l'', comprend trois possibilités suivant les caractéristiques de la couche qui est introduite deux fois. Par exemple, dans le cas de deux couches s et une couche p, les trois opérateurs cités plus haut doivent agir sur les trois catégories de fonctions

$$(18)\qquad \begin{cases} \text{(a)} & (ns_1)^2\,(n's_2)^2\,(n''p_3)^2\,(n''p_4)^2\,, \\ \text{(b)} & (ns_1)^2\,(ns_2)^2\,(n's_3)^2\,(n''p_4)^2\,, \\ \text{(c)} & (ns_1)^2\,(n's_2)^2\,(n's_3)^2\,(n''p_4)^2\,. \end{cases}$$

Dans un cas (18a), la contribution à I_{24} est la somme de q(nl) q(n'l') $C^2_{q(n''l'')}$ termes de la forme

$$[F^0(nl,n'l')]\left[F^0(n''l'', n''l'') + \sum_{k>0} a_k F^k(n''l'', n''l'')\right] + 2\, F^0(nl, n''l'')\, F^0(n'l', n''l'')\,.$$

Elle est donc égale, en définitive, à

$$60\,[F^0(ns, n's)\, F^0(n''p, n''p) + 2\, F^0(ns, n''p)\, F^0(n's, n''p)] - \\ - (24/25)\, F^0(ns, n's)\, F^2(n''p, n''p)\,.$$

Les cas (18b) et (18c) n'introduisent que des intégrales F^0 dont chaque coefficient

vaut 1. Par conséquent, le cas (18b) fournit à I_{24} la contribution

$$q(n'l')\ q(n''l'')\ C^2_{q(nl)}\left[F^0(nl, nl)\ F^0(n'l', n''l'') + 2\ F^0(nl, n'l')\ F^0(nl, n''l'')\right],$$

tandis que le cas (18c) fournit

$$q(nl)\ q(n''l'')\ C^2_{q(n'l')}\left[F^0(n'l', n'l')\ F^0(nl, n''l'') + 2\ F^0(nl, n'l')\ F^0(n'l', n''l'')\right].$$

En réunissant toutes ces contributions, nous écrivons la formule

$$\begin{aligned}
I_{24} = &\sum_{(nl)} \sum_{k,k'} A_{k,k',1}\ F^k(nl, nl)\ F^{k'}(nl, nl) + \\
&+ \sum_{(nl,n'l')} \Big\{ 2\ C^2_{q(nl)}\ C^2_{q(n'l')}\left[F^0(nl, n'l')\right]^2 + \\
&+ \sum_{k,k' \geqq 0} A_{k,k',l,l'}\ F^k(nl, nl)\ F^{k'}(n'l', n'l') + \\
&+ \sum_{k,k' \geqq 0} B_{k,k'l,l'}\ F^k(nl, n'l')\ F^{k'}(n'l', n'l') \Big\} + \\
&+ \sum_{(ns,n's,n'p)} \Big\{ 60\left[F^0(ns, ns)\ F^0(n''p, n''p) + 2\ F^0(ns, n''p)\ F^0(n's, n''p)\right] - \\
&- (24/25)\ F^0(ns, n's)\ F^2(n''p, n''p) + q(n's)\ q(n''p)\ C^2_{q(ns)}\left[F^0(ns, ns)\ F^0(n's, n''p) + \\
&+ 2\ F^0(ns, n's)\ F^0(ns, n''p)\right] + q(ns)\ q(n''p)\ C^2_{q(n's)}\left[F^0(n's, n's)\ F^0(ns, n''p) + \\
&+ 2\ F^0(ns, n's)\ F^0(n's, n''p)\right] \Big\}.
\end{aligned}$$

3. Modifications des formules dans le cas d'une couche incomplète. — Pour les configurations comprenant, outre une ou plusieurs couches complètes, une couche incomplète, il est nécessaire de considérer l'existence dans I_2 de trois catégories de termes :

a) ceux qui ne font intervenir que les couches complètes ; ils sont indépendants de la présence de la couche incomplète et s'explicitent donc comme précédemment ;

b) *d'une part*, les différents termes qui constituent les intégrales I'_α concernant les orbitales de la couche incomplète (mais comme les intégrales I' ne dépendent que des nombres nl, elles sont les mêmes, que les orbitales appartiennent à une couche complète ou non) ;

d'autre part, les différents termes qui constituent les intégrales $J'_{\alpha\beta}$, $J_{\alpha\beta\gamma}$, $J_{\alpha\beta\gamma\delta}$ mettant en jeu à la fois une ou plusieurs couches complètes et la couche incomplète ; les formules précédentes sont encore valables pour les termes dont les coefficients ne dépendent que des nombres nl, mais il faut calculer dans chaque cas particulier les coefficients qui dépendent des m_l ;

c) les termes qui constituent les intégrales $J'_{\alpha\beta}$, $J_{\alpha\beta\gamma}$, $J_{\alpha\beta\gamma\delta}$ ne mettant en jeu que la couche incomplète.

Pour ces derniers, il faudra aussi n'utiliser les formules données plus haut que

Tableau V

		A_{p2}
$(np)^2$	^3P	1/5
	^1D	— 1/25
	^1S	— 2/5
$(np)^3$	^4S	3/5
	^2P	6/25
	^2D	0
$(np)^4$	^3P	3/5
	^1D	9/25
	^1S	0
$(np)^5$	^2P	4/5
$(np)^6$	^1S	6/5

pour les intégrales dont les coefficients ne dépendent pas des m_l et reconsidérer, en particulier, chaque cas pour calculer les autres coefficients. A titre d'exemple, nous résumons (tableau V) les différentes valeurs des coefficients des intégrales $B^k(np, np)$, $D^k(np, np)$, c'est-à-dire des A_{1k} pour $l = 1$.

4. Calcul de I_2 pour les atomes Li, Be, B *et certains de leurs ions.* — A) Systèmes a trois électrons — La configuration de l'état fondamental s'écrivant $(1s)^2\ (2s)$, il n'y aura pas de contribution I_{24} à I_2. Comme la couche incomplète est une couche s, les formules donnant I_{21}, I_{22}, I_{23} sont valables. Leur application fournit la formule

$$\begin{aligned}I_2(3\text{ électrons}) = {} & 2\,I'(1s) + I'(2s) + 2\,(1s\,|\Delta|\,1s)^2 + 4\,(1s\,|\Delta|\,1s)\,(2s\,|\Delta|\,2s) + \\ & + 4\,Z\left\{2\,A(1s)\,(1s\,|\Delta|\,1s) + 2\left[A(1s)\,(2s\,|\Delta|\,2s) + A(2s)\,(1s\,|\Delta|\,1s)\right]\right\} + \\ & + 8\,Z^2\left[A^2(1s) + 2\,A(1s)\,A(2s)\right] - 8\,Z\left\{2\,B^0(1s,1s) + 2\left[B^0(1s,2s) + \right.\right. \\ & \left.\left. + B^0(2s,1s)\right]\right\} - 4\left\{2\,D^0(1s,1s) + 2\left[D^0(1s,2s) + D^0(2s,1s)\right]\right\} + \\ & + 4\left[(1s\,|1/r_{12}^2|\,1s) + 2\,(1s\,|1/r_{12}^2|\,2s)\right] + \left\{2\left[-8\,Z\,A(1s) - \right.\right. \\ & \left.\left. - 4\,(1s\,|\Delta|\,1s)\right]F^0(1s,2s) + \left[-8\,Z\,A(2s) - 4\,(2s\,|\Delta|\,2s)\right]F^0(1s,1s)\right\} + \\ & + 8\left[2\,F^0(1s,1s,2s) + F^0(2s,1s,1s)\right].\end{aligned}$$

Dans le cas où les fonctions $1s$ et $2s$, au lieu d'avoir une forme analytique quelconque, sont les fonctions hydrogénoïdes à partir desquelles nous avons calculé les intégrales $I_1 = \int \Phi^*\,H\Phi\,d\tau$ au début de ce chapitre, la formule donnant I_2 s'écrit sous la forme ci-dessous. On utilise pour l'établir les équations (17a) et (17b) et on fait directement l'intégration du produit $H\Phi^*\,H\Phi$.

$$\begin{aligned}I_2(3\text{ électrons}) = {} & (2\,Z'^2 + \tfrac{1}{4}\,Z''^2)^2 + 4\,(Z - Z')^2\left[2\,(1s\,|1/r^2|\,1s) + 2\,A^2(1s)\right] + \\ & + 4\,(Z - Z'')^2\,(2s\,|1/r^2|\,2s) + 4\,(2\,Z'^2 + \tfrac{1}{4}\,Z''^2)\,(Z - Z')\,2\,A(1s) + \\ & + 4\,(2\,Z'^2 + \tfrac{1}{4}\,Z''^2)\,(Z - Z'')\,A(2s) + 8\,(Z - Z')\,(Z - Z'')\,2\,A(1s)\,A(2s) - \\ & - 8\,(Z - Z')\left[2\,B^0(1s,1s) + 2\,B^0(1s,2s) + 2\,A(1s)\,F^0(1s,2s)\right] - \\ & - 8\,(Z - Z'')\left[2\,B^0(2s,1s) + A(2s)\,F^0(1s,1s)\right] - \\ & - 4\,(2\,Z'^2 + \tfrac{1}{4}\,Z''^2)\left[F^0(1s,1s) + 2\,F^0(1s,2s)\right] + \\ & + 4\left[(1s\,|1/r_{12}^2|\,1s) + 2\,(1s\,|1/r_{12}^2|\,2s)\right] + 8\left[2\,F^0(1s,1s,2s) + F^0(2s,1s,1s)\right].\end{aligned}$$

B) Système a quatre électrons. — La configuration de l'état fondamental met en jeu deux couches complètes : les couches $1s$ et $2s$.

a) Les fonctions monoélectroniques R(nl ; r) ont une forme analytique :

$$\begin{aligned}I_2(4\text{ électrons}) = {} & 2\,I'(1s) + 2\,I'(2s) + 2\,(1s\,|\Delta|\,1s)^2 + 2\,(2s\,|\Delta|\,2s)^2 + \\ & + 8\,(1s\,|\Delta|\,1s)\,(2s\,|\Delta|\,2s) + 4\,Z\left\{2\,A(1s)\,(1s\,|\Delta|\,1s) + 2\,A(2s)\,(2s\,|\Delta|\,2s) + \right. \\ & \left. + 4\left[A(1s)\,(2s\,|\Delta|\,2s) + A(2s)\,(1s\,|\Delta|\,1s)\right]\right\} + 8\,Z^2\left[A^2(1s) + A^2(2s) + \right. \\ & \left. + 4\,A(1s)\,A(2s)\right] - 8\,Z\left\{2\,B^0(1s,1s) + 2\,B^0(2s,2s) + 4\left[B^0(1s,2s) + \right.\right. \\ & \left.\left. + B^0(2s,1s)\right]\right\} - 4\left\{2\,D^0(1s,1s) + 2\,D^0(2s,2s) + 4\left[D^0(1s,2s) + \right.\right. \\ & \left.\left. + D^0(2s,1s)\right]\right\} + 4\left[(1s\,|1/r_{12}^2|\,1s) + (2s\,|1/r_{12}^2|\,2s) + 4\,(1s\,|1/r_{12}^2|\,2s)\right] +\end{aligned}$$

$$+ 16\,[2\,F^0(1s,1s,2s) + F^0(2s,1s,1s) + 2\,F^0(2s,2s,1s) + F^0(1s,2s,2s)] +$$
$$+ 8\,[F^0(1s,1s)\,F^0(2s,2s) + 2\,F^0(1s,2s)\,F^0(1s,2s)] + 2\,[2\,W(1s)\,F^0(1s,2s) +$$
$$+ W(2s)\,F^0(1s,1s) + 2\,W(2s)\,F^0(1s,2s) + W(1s)\,F^0(2s,2s)].$$

b) Les fonctions monoélectroniques R(nl ; r) sont du type hydrogénoïde :

$$I_2(4\text{ électrons}) = (2\,Z'^2 + \tfrac{1}{2}\,Z''^2)^2 + 4\,(Z - Z')^2\,[2\,(1s\,|1/r^2|\,1s) + 2\,A^2(1s)] +$$
$$+ 4\,(Z - Z'')^2\,[2\,(2s\,|1/r^2|\,2s) + 2\,A^2(2s)] + 4\,(2\,Z'^2 + \tfrac{1}{2}\,Z''^2) \times$$
$$\times\,(Z - Z')\,2\,A(1s) + 4\,(2\,Z'^2 + \tfrac{1}{2}\,Z''^2)\,(Z - Z'')\,2\,A(2s) -$$
$$-8\,(Z-Z')\,[2\,B^0(1s,1s)+4\,B^0(1s,2s)+4\,A(1s)\,F^0(1s,2s)+2\,A(1s)\,F^0(2s,2s)]-$$
$$-8\,(Z-Z'')\,[2\,B^0(2s,2s)+4\,B^0(2s,1s)+4\,A(2s)\,F^0(1s,2s)+2\,A(2s)\,F^0(1s,1s)]-$$
$$- 4\,(2\,Z'^2 + \tfrac{1}{2}\,Z''^2)\,[F^0(1s,1s) + 4\,F^0(1s,2s) + F^0(2s,2s)] + 4\,[(1s\,|1/r_{12}^2|\,1s) +$$
$$+ 4\,(1s\,|1/r_{12}^2|\,2s) + (2s\,|1/r_{12}^2|\,2s)] + 16\,[2\,F^0(1s,1s,2s) + F^0(2s,1s,1s) +$$
$$+ 2\,F^0(2s,2s,1s) + F^0(1s,2s,2s)] + 8\,[F^0(1s,1s)\,F^0(2s,2s) +$$
$$+ 2\,F^0(1s,2s)\,F^0(1s,2s)].$$

C) Systèmes a cinq électrons. — A partir de la configuration de l'état fondamental $(1s)^2\,(2s)^2\,(2p)$ mettant en jeu deux couches complètes et une couche p avec un seul électron, nous avons écrit I_2.

a) Les fonctions monoélectroniques R(nl ; r) ont une forme analytique :

$$I_2(5\text{ électrons}) = 2\,I'(1s) + 2\,I'(2s) + I'(2p) + 2\,(1s\,|\Delta|\,1s)^2 + 2(2s\,|\Delta|\,2s)^2 +$$
$$+ 8\,(1s\,|\Delta|\,1s)\,(2s\,|\Delta|\,2s) + 4\,(1s\,|\Delta|\,1s)\,(2p\,|\Delta|\,2p) + 4\,(2s\,|\Delta|\,2s)\,(2p\,|\Delta|\,2p) +$$
$$+ 4\,Z\,\{2\,A(1s)\,(1s\,|\Delta|\,1s) + 2\,A(2s)\,(2s\,|\Delta|\,2s) + 4\,A(1s)\,(2s\,|\Delta|\,2s) +$$
$$+ 4\,A(2s)\,(1s\,|\Delta|\,1s) + 2\,A(2p)\,(1s\,|\Delta|\,1s) + 2\,A(1s)\,(2p\,|\Delta|\,2p) +$$
$$+ 2\,A(2s)\,(2p\,|\Delta|\,2p) + 2\,A(2p)\,(2s\,|\Delta|\,2s)\} + 8\,Z^2\,[A^2(1s) + A^2(2s) +$$
$$+ 4\,A(1s)\,A(2s) + 2\,A(1s)\,A(2p) + 2\,A(2s)\,A(2p)] - 8\,Z\,[2\,B^0(1s,1s) +$$
$$+ 2\,B^0(2s,2s) + 4\,B^0(1s,2s) + 4\,B^0(2s,1s) + 2\,B^0(1s,2p) + 2\,B^0(2p,1s) +$$
$$+ 2\,B^0(2s,2p) + 2\,B^0(2p,2s)] - 4\,[2\,D^0(1s,1s) + 2\,D^0(2s,2s) +$$
$$+ 4\,D^0(1s,2s) + 4\,D^0(2s,1s) + 2\,D^0(1s,2p) + 2\,D^0(2p,1s) + 2\,D^0(2s,2p) +$$
$$+ 2\,D^0(2p,2s)] + 4\,[(1s\,|1/r_{12}^2|\,1s) + (2s\,|1/r_{12}^2|\,2s) + 4\,(1s\,|1/r_{12}^2|\,2s) +$$
$$+ 2\,(1s\,|1/r_{12}^2|\,2p) + 2\,(2s\,|1/r_{12}^2|\,2p)] + 8\,[4\,F^0(1s,1s,2s) + 2\,F^0(2s,1s,1s) +$$
$$+ 4\,F^0(2s,2s,1s) + 2\,F^0(1s,2s,2s) + 2\,F^0(1s,1s,2p) + F^0(2p,1s,1s) +$$
$$+ 2\,F^0(2s,2s,2p) + F^0(2p,2s,2s) + 4\,F^0(1s,2s,2p) + 4\,F^0(2s,1s,2p) +$$
$$+ 4\,F^0(2p,2s,1s)] + 2\,[2\,W(1s)\,F^0(1s,2s) + W(2s)\,F^0(1s,1s) +$$
$$+ 2\,W(2s)\,F^0(1s,2s) + W(1s)\,F^0(2s,2s)] + 2\,W(1s)\,F^0(1s,2p) +$$
$$+ W(2p)\,[F^0(1s,1s) + F^0(2s,2s)] + 2\,W(2s)\,F^0(2s,2p) + 4\,W(1s)\,F^0(2s,2p) +$$
$$+ 4\,W(2s)\,F^0(1s,2p) + 4\,W(2p)\,F^0(1s,2s) + 8\,[F^0(1s,1s)\,F^0(2s,2s) +$$
$$+ 2\,F^0(1s,2s)\,F^0(1s,2s) + 2\,F^0(1s,1s)\,F^0(2s,2p) + 4\,F^0(1s,2s)\,F^0(1s,2p) +$$
$$+ 4\,F^0(1s,2s)\,F^0(2s,2p) + 2\,F^0(1s,2p)\,F^0(2s,2s)].$$

Comme précédemment, W(nl) désigne l'expression $-8\,Z\,A(\text{nl}) - 4(\text{nl}\,|\Delta|\,\text{nl})$.

b) Les fonctions monoélectroniques R(nl ; r) sont du type hydrogénoïde :

$$I_2(5\text{ électrons}) = (2Z'^2 + \tfrac{3}{4}Z''^2)^2 + 4(Z - Z')^2\left[2(1s\,|1/r^2|\,1s) + 2A^2(1s)\right] +$$
$$+ 4(Z - Z'')^2\left[2(2s\,|1/r^2|\,2s) + 2A^2(2s) + (2p\,|1/r^2|\,2p) + 4A(2s)\,A(2p)\right] +$$
$$+ 4(2Z'^2 + \tfrac{3}{4}Z''^2)(Z - Z')\,2A(1s) + 4(2Z'^2 + \tfrac{3}{4}Z''^2)(Z - Z')\left[2A(2s) +\right.$$
$$\left. + A(2p)\right] + 8(Z - Z')(Z - Z'')\left[4A(1s)\,A(2s) + 2A(1s)\,A(2p)\right] -$$
$$- 8(Z - Z')\left\{2B^0(1s, 1s) + 4B^0(1s, 2s) + 2B^0(1s, 2p) +\right.$$
$$\left. + 2A(1s)\left[F^0(2s, 2s) + 2F^0(1s, 2s) + 2F^0(1s, 2p) + 2F^0(2s, 2p)\right]\right\} -$$
$$- 8(Z - Z'')\left\{2B^0(2s, 2s) + 4B^0(2s, 1s) + 2B^0(2s, 2p) + 2B^0(2p, 2s) +\right.$$
$$+ 2B^0(2p, 1s) + 2A(2s)\left[F^0(1s, 1s) + 2F^0(1s, 2p) + 2F^0(1s, 2s) +\right.$$
$$\left.\left. + F^0(2s, 2p)\right]\right\} - 4(2Z'^2 + \tfrac{3}{4}Z''^2)\left[F^0(1s, 1s) + F^0(2s, 2s) + 4F^0(1s, 2s) +\right.$$
$$\left. + 2F^0(1s, 2p) + 2F^0(2s, 2p)\right] + 4\left[(1s\,|1/r_{12}^2|\,1s) + 4(1s\,|1/r_{12}^2|\,2s) +\right.$$
$$\left. + (2s\,|1/r_{12}^2|\,2s) + 2(1s\,|1/r_{12}^2|\,2p) + 2(2s\,|1/r_{12}^2|\,2p)\right] + 8\left[4F^0(1s, 1s, 2s) +\right.$$
$$+ 2F^0(2s, 1s, 1s) + 4F^0(2s, 2s, 1s) + 2F^0(1s, 2s, 2s) + 2F^0(1s, 1s, 2p) +$$
$$+ F^0(2p, 1s, 1s) + 2F^0(2s, 2s, 2p) + F^0(2p, 2s, 2s) + 4F^0(1s, 2s, 2p) +$$
$$+ 4F^0(2s, 1s, 2p) + 4F^0(2p, 2s, 1s)\left] + 8\right[F^0(1s, 1s)\,F^0(2s, 2s) +$$
$$+ 2F^0(1s, 2s)\,F^0(1s, 2s) + 2F^0(1s, 1s)\,F^0(2s, 2p) + 4F^0(1s, 2s)\,F^0(1s, 2p) +$$
$$\left. + 4F^0(1s, 2s)\,F^0(2s, 2p) + 2F^0(1s, 2p)\,F^0(2s, 2s)\right].$$

Résultats numériques à partir des fonctions hydrogénoïdes (tableau VI).

Tableau VI

	He	Li	Be^+	Be	B^+	B
$-\sqrt{I_2}(W_H)$	— 6,002	— 15,15	— 28,82	— 29,45	— 48,79	— 49,144
$I_1(W_H)$	— 5,695	— 14,77	— 28,42	— 28,96	— 48,20	— 48,535
$E_{0\,exp}$	— 5,807	— 14,95	— 28,653	— 29,338	— 48,708	— 49,318
$I_2 - I_1^2$	3,591	11,369 6	22,896	32,158	57,224	59,354
$p_0 \leqq$	0,996	0,997	0,997	0,995	0,995	0,989
$p_0 \geqq$	0,927	0,406	0,731	0,504	0,611	(1)
$E_0 + \sqrt{I_2}$	0,195	0,19	0,167	0,112	0,082	< 0
$I_1 - E_0$	0,112	0,19	0,233	0,378	0,508	0,783

Conclusion. — Tandis que pour les systèmes à 2, 3, 4 électrons, nous remarquons que l'accord avec la théorie est réalisé en ce sens que la valeur expérimentale est effectivement comprise entre I_1 et $-\sqrt{I_2}$, il n'en est plus de même pour l'atome de bore ($-\sqrt{I_2}$ dans ce cas est supérieur à la valeur expérimentale). L'écart

(1) $E_{1\,exp}$ n'est pas connue.

$E_0 + \sqrt{I_2}$ diminue au fur et à mesure que Z croît ; il devient négatif pour l'atome de bore, ce qui laisse à penser que lorsque le nombre d'électrons du système et son numéro atomique augmentent, la fonction d'onde, telle que nous l'avons choisie pour obtenir les résultats de ce chapitre, n'est pas une approximation suffisante à la fonction rigoureuse ; ceci est confirmé par les résultats numériques (résumés dans le tableau VI) nous permettant de constater que l'écart $I_1 - E_0$ croît de manière continue, lorsque le nombre d'électrons et le numéro atomique augmentent, tandis que la différence $E_0 - (-\sqrt{I_2})$ décroît. De plus, nous remarquons que la limite supérieure de p_0, poids de la fonction rigoureuse dans le développement de la fonction approchée utilisée, est inférieure à 0,99 pour l'atome de bore alors qu'elle dépasse cette valeur pour les systèmes comportant moins de 5 électrons. C'est pourquoi nous présenterons, dans le chapitre suivant, la détermination des intégrales I_1 et I_2 à partir d'une fonction d'onde antisymétrisée : nous savons qu'en ce qui concerne I_1, une telle fonction permet d'obtenir une valeur plus proche de la valeur exacte.

III. Détermination d'une limite inférieure de l'énergie à partir d'une fonction d'onde antisymétrisée [34]

Nous nous proposons d'étudier l'intégrale $I_2 = \int \mathrm{H}\Phi^* \, \mathrm{H}\Phi \, \mathrm{d}\tau = \int \Phi^* \, \mathrm{H}^2\Phi \, \mathrm{d}\tau$ dans le cas où la fonction d'onde approchée Φ d'un système de p électrons n'est plus un simple produit de fonctions monoélectroniques, mais est choisie sous forme d'un déterminant de Slater, construit à partir de fonctions monoélectroniques orthonormales comportant une fonction de spin. Nous savons qu'un déterminant unique n'est susceptible de représenter valablement la fonction d'onde du système atomique que dans certains cas : en particulier, si la configuration de l'état décrit par cette fonction est à couches complètes ou si elle ne comporte qu'une seule spinorbitale nl en plus des couches complètes. Slater a en effet démontré, lors du calcul de la limite supérieure de l'énergie $I_1 = \int \Phi^* \, \mathrm{H}\Phi \, \mathrm{d}\tau$ à partir d'une fonction Φ antisymétrisée, que le résultat (en négligeant l'interaction spin-orbite), qui tient compte de l'interaction électrostatique entre tous les électrons des couches complètes et l'électron d'une couche incomplète nl, est indépendant des m_l et m_s de l'électron affecté à l'orbitale nl. Avant d'établir une formule générale pour l'intégrale $I_2 = \int \Phi^* \, \mathrm{H}^2\Phi \, \mathrm{d}\tau$ nous rappellerons le calcul de $I_1 = \int \Phi^* \, \mathrm{H}\Phi \, \mathrm{d}\tau$ pour un système atomique à p électrons à partir d'une fonction Φ sous forme d'un déterminant unique, l'hamiltonien étant le même qu'au chapitre précédent.

1. **Choix de la fonction d'onde Φ et calcul de $I_1 = \int \Phi^* \, \mathrm{H}\Phi \, \mathrm{d}\tau$.** — *1. Fonction d'onde.* — Reprenant les notations de Hartree [28], on peut choisir la fonction d'onde sous la forme

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{p!}} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma\ldots\pi} \, \psi_\alpha(1) \, \psi_\beta(2) \ldots \psi_\pi(p) \, .$$

Cette notation abrégée implique les conventions suivantes :

a) chacun des indices $\alpha, \beta, \gamma, \ldots, \pi$ peut prendre n'importe quelle valeur de 1 à p ;

b) $\varepsilon_{\alpha\beta\gamma\ldots\pi} = 0$ si deux indices $\alpha, \beta, \gamma, \ldots, \pi$ sont égaux ; $\varepsilon_{\alpha\beta\gamma\ldots\pi} = \pm 1$ selon que les $\alpha, \beta, \gamma, \ldots, \pi$, tous inégaux, forment une permutation paire ou impaire des p premiers nombres entiers ;

c) chaque fois qu'un indice figure deux fois dans un terme ou un produit de termes, il y a sommation sur toutes les valeurs de cet indice de 1 à p.

Ces conditions admises, on remarque aisément que le produit

$$\varepsilon_{\alpha\beta\gamma\ldots\pi}\,\psi_\alpha(1)\,\psi_\beta(2)\ldots\psi_\pi(p)$$

représente effectivement un déterminant ; en effet, d'après la condition de sommation, chaque indice $\alpha, \beta, \gamma, \ldots, \pi$ figurant deux fois, il y a sommation sur toutes les valeurs de $\alpha, \beta, \gamma, \ldots, \pi$ pris séparément. A l'intérieur de cette somme, un produit pour lequel deux fonctions ψ sont les mêmes disparaît, tandis qu'un produit $\psi_\alpha(1)\,\psi_\beta(2)\ldots\psi_\pi(p)$ pour lequel toutes les fonctions $\psi_\alpha, \psi_\beta, \ldots, \psi_\pi$ sont différentes est affecté du coefficient ± 1, suivant la parité de l'ensemble ordonné des nombres $\alpha, \beta, \gamma, \ldots, \pi$ en tant que permutation des p premiers entiers. Nous remarquons que pour que deux fonctions ψ soient différentes, il suffit qu'un des quatre nombres quantiques n, l, m_l, m_s qui les caractérisent soit différent. Pour la commodité des calculs, nous supposons le déterminant Φ construit à partir de fonctions ψ monoélectroniques orthonormales dans l'approximation du champ central. On a donc $\int \Phi^2\,d\tau = 1$. En gardant les mêmes notations qu'au chapitre précédent, nous devons choisir les parties radiales $P(n_\alpha l_\alpha\,;\,r) = r\,R(n_\alpha l_\alpha\,;\,r)$ des fonctions ψ_α de telle sorte que l'intégrale $I_1 = \int \Phi^*\,H\Phi\,d\tau$ soit minimum. Nous ne pouvons effectuer la minimisation comme précédemment en fonction des paramètres Z des parties radiales des fonctions hydrogénoïdes car celles-ci, pour des Z différents, ne sont pas orthogonales. Afin de réaliser cette condition (pour tout j)

$$\int \psi_\alpha(j)\,\psi_\beta(j)\,d\tau_j = \delta_{\alpha\beta}\,, \qquad \delta_{\alpha\beta} \text{ étant le symbole de Kronecker},$$

nous avons utilisé les fonctions radiales particulièrement étudiées par Morse & *al.* [18] pour les atomes qui nous intéressent et leurs ions. Elles s'écrivent

$$R(1s) = (4\,\mu^3\,a^3)^{1/2}\,e^{-\mu a r}\,, \qquad R(2s) = \left(\frac{4\,\mu^5}{3\,N}\right)^{1/2}\left(r\,e^{-\mu r} - \frac{3\,A}{\mu}\,e^{-\mu b r}\right),$$

$$R(2p) = \left(\frac{4\,\mu^5\,c^5}{3}\right)^{1/2} r\,e^{-\mu c r}\,;$$

a, b, c, μ sont des paramètres. A est une fonction de ces paramètres, choisie de manière à réaliser l'orthogonalité de $R(1s)$ et $R(2s)$. N est la constante de normalisation de la fonction $2s$.

Les paramètres μa, μb, μc, μ ont été déterminés pour chaque configuration décrivant l'état fondamental des systèmes étudiés en minimisant la valeur de l'intégrale I_1. Leurs valeurs sont résumées dans le tableau VII.

Tableau VII

	μa	μb	2μ	$2\mu c$
Li	2,69	2,26	1,316	
Be	3,69	3,28	1,958	
B^+	4,72	3,98	2,77	
B	4,70	4,30	2,60	2,42
C^+	5,69	4,93	3,55	3,52

Les calculs des limites supérieure et inférieure de l'état fondamental ont été réalisés à partir des fonctions Φ suivantes :

Li, $\Phi = (1/\sqrt{3!})$ dét $|1s(1)\ \alpha(1)\ 1s(2)\ \beta(2)\ 2s(3)\ \alpha(3)|$;

Be, B^+, $\Phi = (1/\sqrt{4!})$ dét $|1s(1)\ \alpha(1)\ 1s(2)\ \beta(2)\ 2s(3)\ \alpha(3)\ 2s(4)\ \beta(4)|$;

B, C^+, $\Phi = (1/\sqrt{5!})$ dét $|1s(1)\ \alpha(1)\ 1s(2)\ \beta(2)\ 2s(3)\ \alpha(3)\ 2s(4)\ \beta(4)\ 2p_0(5)\ \alpha(5)|$.

Les fonctions de spin, $\alpha(i)$ et $\beta(i)$ rendent compte des deux valeurs possibles de m_{s_i} (1/2 et — 1/2) pour l'électron i.

2. Détermination de $I_1 = \int \Phi^* \mathrm{H}\Phi\, d\tau$. — On sait que pour le calcul de I_1, il suffit d'associer la diagonale principale de Φ^* avec toutes les permutations contenues dans Φ à condition de supprimer les deux facteurs de normalisation $1/\sqrt{p!}$ et on écrit

$$I_1 = \int \psi_\alpha^*(1)\ \psi_\beta^*(2) \ldots \psi_\pi^*(p) \left[\sum_i \mathrm{H}_i + \sum_{(i,j)} \frac{2}{r_{ij}}\right] \text{dét } |\psi_\alpha(1)\ \psi_\beta(2) \ldots \psi_\pi(p)|\, d\tau .$$

Suivant un résultat démontré par Slater [16],

$$I_1 = \sum_\alpha I_\alpha + \sum_{(\alpha\beta)} J_{\alpha\beta} - \sum_{(\alpha\beta)}{}' K_{\alpha\beta} .$$

Les termes I_α et $J_{\alpha\beta}$ ont été définis au chapitre précédent ; de plus

$$K_{\alpha\beta} = \int \psi_\alpha^*(1)\ \psi_\beta^*(2)\ \frac{2}{r_{12}}\ \psi_\beta(1)\ \psi_\alpha(2)\, d\tau_1\, d\tau_2 = \sum_k 2\, b_k(l_\alpha m_{l_\alpha}\,;\, l_\beta m_{l_\beta})\ G^k(n_\alpha l_\alpha\,;\, n_\beta l_\beta).$$

Pour calculer les $G^k(n_\alpha l_\alpha\,;\, n_\beta l_\beta)$ nous les décomposons en combinaisons linéaires d'intégrales des types $P(Y, m\,;\, X, n)$, $Q(Y, m\,;\, X, n)$ ou $R(Y, m\,;\, X, n)$ suivant la valeur de k : 0, 2 ou 1. Nous posons, en effet,

$$R(Y, m\,;\, X, n) = \int_0^\infty \int_0^\infty \mathbf{e}^{-Yr_1}\, r_1^m\, \mathbf{e}^{-Xr_2}\, r_2^n\, \frac{r(a)}{[r(b)]^2}\, dr_1\, dr_2 .$$

Les formules exprimant I_1 dans les cas étudiés sont :

Li, $I_1 = 2\,I(1s) + I(2s) + 2\,[F^0(1s, 1s) + 2\,F^0(1s, 2s) - G^0(1s, 2s)]$;

Be, B^+, $I_1 = 2\,I(1s) + 2\,I(2s) + 2\,[F^0(1s, 1s) + F^0(2s, 2s) + 4\,F^0(1s, 2s) - 2\,G^0(1s, 2s)]$;

B, C^+, $I_1 = 2\,I(1s) + 2\,I(2s) + I(2p) + 2\,[F^0(1s, 1s) + F^0(2s, 2s) + 4\,F^0(1s, 2s) + 2\,F^0(1s, 2p) + 2\,F^0(2s, 2p) - 2\,G^0(1s, 2s) - \tfrac{1}{3}\,G^1(1s, 2p) - \tfrac{1}{3}\,G^1(2s, 2p)]$.

2. **Détermination de** $I_2 = \int \Phi^* \mathrm{H}^2\Phi\, d\tau$. — Nous avons démontré précédemment que I_2 est la somme des quatre intégrales I_{21}, I_{22}, I_{23}, I_{24} correspondant aux contributions à I_2 de $\sum_i f(i)$, $\sum_{(i,j)} g(i, j)$, $\sum_{(i,j,k)} h(i, j, k)$, $\sum_{(i,j,k,l)} K(i, j, k, l)$ qui sont respectivement les sommes d'opérateurs mono-, bi-, tri- et quadriélectroniques figurant dans H^2.

1. Détermination de I_{21} *et* I_{22}. — Etant donné que l'antisymétrisation de la fonction d'onde Φ ne fait qu'introduire dans I_1 des intégrales $K_{\alpha\beta}$ dites d'échange, sans modification des I_α et $J_{\alpha\beta}$, nous pouvons conclure qu'il en sera de même pour $I_{21} + I_{22}$ et écrire

$$I_{21} + I_{22} = \sum_{\alpha} I'_{\alpha} + \sum_{(\alpha\beta)} J'_{\alpha\beta} - \sum'_{(\alpha\beta)} K'_{\alpha\beta} ,$$

après avoir défini les intégrales $K'_{\alpha\beta}$ lesquelles, ne dépendant que des indices α et β, s'écrivent, à partir de l'opérateur g(1, 2),

$$K'_{\alpha\beta} = \int \psi^*_{\alpha}(1)\, \psi_{\beta}(1)\, g(1, 2)\, \psi_{\alpha}(2)\, \psi^*_{\beta}(2)\, d\tau_1\, d\tau_2 .$$

La sommation $\sum_{(\alpha\beta)} J'_{\alpha\beta}$ s'effectue sur tous les couples $\alpha\beta$, chaque couple n'étant compté qu'une fois, tandis que la sommation $\sum'_{(\alpha\beta)} K'_{\alpha\beta}$ ne tient compte que des couples $\alpha\beta$ de fonctions d'onde comportant la même fonction de spin.

2. Détermination de I_{23}. — A partir des coefficients $\varepsilon_{\alpha\beta\gamma\ldots\pi}$ précédemment définis, nous avons démontré les propriétés suivantes :

$$\varepsilon_{\alpha\beta\gamma\delta\ldots\pi}\, \varepsilon_{\alpha\beta\gamma\delta\ldots\pi} = p! , \tag{19}$$

$$\varepsilon_{\alpha\beta\gamma\delta\ldots\pi}\, \varepsilon_{\alpha'\beta\gamma\delta\ldots\pi} = (p-1)!\, \delta_{\alpha\alpha'} , \tag{20}$$

$$\varepsilon_{\alpha\beta\gamma\delta\ldots\pi}\, \varepsilon_{\alpha'\beta'\gamma\delta\ldots\pi} = (p-2)!\, D_2 , \tag{21}$$

$$\varepsilon_{\alpha\beta\gamma\delta\ldots\pi}\, \varepsilon_{\alpha'\beta'\gamma'\delta\ldots\pi} = (p-3)!\, D_3 , \tag{22}$$

$$\varepsilon_{\alpha\beta\gamma\delta\varepsilon\ldots\pi}\, \varepsilon_{\alpha'\beta'\gamma'\delta'\varepsilon\ldots\pi} = (p-4)!\, D_4 , \tag{23}$$

avec

$$D_2 = \begin{vmatrix} \delta_{\alpha\alpha'} & \delta_{\beta\alpha'} \\ \delta_{\alpha\beta'} & \delta_{\beta\beta'} \end{vmatrix} ,$$

D_3 et D_4 s'écrivant

$$D_3 = \begin{vmatrix} \delta_{\alpha\alpha'} & \delta_{\beta\alpha'} & \delta_{\gamma\alpha'} \\ \delta_{\alpha\beta'} & \delta_{\beta\beta'} & \delta_{\gamma\beta'} \\ \delta_{\alpha\gamma'} & \delta_{\beta\gamma'} & \delta_{\gamma\gamma'} \end{vmatrix} \quad \text{et} \quad D_4 = \begin{vmatrix} \delta_{\alpha\alpha'} & \delta_{\beta\alpha'} & \delta_{\gamma\alpha'} & \delta_{\delta\alpha'} \\ \delta_{\alpha\beta'} & \delta_{\beta\beta'} & \delta_{\gamma\beta'} & \delta_{\delta\beta'} \\ \delta_{\alpha\gamma'} & \delta_{\beta\gamma'} & \delta_{\gamma\gamma'} & \delta_{\delta\gamma'} \\ \delta_{\alpha\delta'} & \delta_{\beta\delta'} & \delta_{\gamma\delta'} & \delta_{\delta\delta'} \end{vmatrix} .$$

Les δ sont les symboles de Kronecker ($\delta_{\alpha\alpha'} = 1$ si $\alpha' = \alpha$ et $\delta_{\alpha\alpha'} = 0$ si $\alpha' \neq \alpha$) et de plus agissent comme des opérateurs : si $u_{\ldots\alpha'\ldots}$ est une quantité dépendant de la valeur de α', la multiplication de $u_{\ldots\alpha'\ldots}$ par $\delta_{\alpha\alpha'}$ remplace α' par α. En effet, à partir de la convention de sommation définie au début de ce chapitre, dans l'expression $\delta_{\alpha\alpha'}\, u_{\ldots\alpha'\ldots}$, l'indice α' répété implique la sommation sur toutes les valeurs de α' (de 1 à p). Dans cette somme les coefficients sont nuls sauf celui du terme correspondant à $\alpha' = \alpha$. Pour démontrer les relations (19) à (23), nous utilisons aussi la propriété $\delta_{\alpha\alpha} = p$ car, suivant la convention de sommation, $\delta_{\alpha\alpha}$ ne représente pas la valeur de $\delta_{\alpha\alpha'}$ quand $\alpha' = \alpha$, mais la somme des δ pour les p valeurs de α, donc p. Les relations (19) à (21) sont utiles à la détermination de I_1, I_{21}, I_{22} mais nous allons utiliser la relation (22) pour déterminer I_{23}.

$$I_{23} = \int \Phi^* \left[\sum_{(i,j,k)} h(i, j, k) \right] \Phi\, d\tau .$$

Considérons un des termes dans cette sommation, par exemple celui correspondant à i = 1, j = 2, k = 3. Les intégrations sur τ_4, τ_5, ..., τ_p se séparent et, en posant

$$u_{\alpha\alpha',\beta\beta',\gamma\gamma'} = \iiint \psi^*_{\alpha}(1)\, \psi_{\alpha'}(1)\, \psi^*_{\beta}(2)\, \psi_{\beta'}(2)\, h(1, 2, 3)\, \psi^*_{\gamma}(3)\, \psi_{\gamma'}(3)\, d\tau_1\, d\tau_2\, d\tau_3 ,$$

on écrit

$$\int \Phi^* \, h(1,2,3)\Phi \, d\tau = \frac{1}{p!} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma\ldots\pi} \, \varepsilon_{\alpha'\beta'\gamma'\delta\ldots\pi} \, u_{\alpha\alpha',\beta\beta',\gamma\gamma'} \, \delta_{\delta\delta'} \ldots \delta_{\pi\pi'}$$

$$= \frac{1}{p!} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma\ldots\pi} \, \varepsilon_{\alpha'\beta'\gamma'\delta\ldots\pi} \, u_{\alpha\alpha',\beta\beta',\gamma\gamma'} \, ,$$

après avoir sommé sur δ', ε', ..., π'.

$$\int \Phi^* \, h(1,2,3)\Phi \, d\tau = \frac{(p-3)!}{p!} \, D_3 \, u_{\alpha\alpha',\beta\beta',\gamma\gamma'} \text{ d'après (22)} .$$

En développant D_3 et en sommant sur α', β', γ' on trouve

$$\int \Phi^* \, h(1,2,3)\Phi \, d\tau = \frac{(p-3)!}{p!} \big[u_{\alpha\alpha,\beta\beta,\gamma\gamma} - (u_{\alpha\alpha,\beta\gamma,\gamma\beta} +$$

$$+ u_{\alpha\gamma,\beta\beta,\gamma\alpha} + u_{\alpha\beta,\beta\alpha,\gamma\gamma}) + u_{\alpha\beta,\beta\gamma,\gamma\alpha} + u_{\alpha\gamma,\beta\alpha,\gamma\beta} \big] .$$

$u_{\alpha\alpha,\beta\beta,\gamma\gamma}$ est la somme, sur toutes les valeurs des indices α, β, γ, d'intégrales du type

$$J_{\alpha\beta\gamma} = \int |\psi_\alpha(1)|^2 \, |\psi_\beta(2)|^2 \, h(1,2,3) |\psi_\gamma(3)|^2 \, d\tau_1 \, d\tau_2 \, d\tau_3$$

et de même les cinq autres termes u sont respectivement la somme d'intégrales telles que

$$K1_{\alpha\gamma\beta} = \int |\psi_\alpha(1)|^2 \, h(1,2,3) \psi^*_\beta(2) \, \psi_\gamma(2) \, \psi^*_\gamma(3) \, \psi_\beta(3) \, d\tau_1 \, d\tau_2 \, d\tau_3 ,$$

$$K2_{\gamma\beta\alpha} = \int \psi^*_\alpha(1) \, \psi_\gamma(1) \, |\psi_\beta(2)|^2 \, h(1,2,3) \psi^*_\gamma(3) \, \psi_\alpha(3) \, d\tau_1 \, d\tau_2 \, d\tau_3 ,$$

$$K3_{\beta\alpha\gamma} = \int \psi^*_\alpha(1) \, \psi_\beta(1) \, h(1,2,3) \psi^*_\beta(2) \, \psi_\alpha(2) \, |\psi_\gamma(3)|^2 \, d\tau_1 \, d\tau_2 \, d\tau_3 ,$$

$$L1_{\beta\gamma\alpha} = \int \psi^*_\alpha(1) \, \psi_\beta(1) \, h(1,2,3) \psi^*_\beta(2) \, \psi_\gamma(2) \, \psi^*_\gamma(3) \, \psi_\alpha(3) \, d\tau_1 \, d\tau_2 \, d\tau_3 ,$$

$$L2_{\gamma\alpha\beta} = \int \psi^*_\alpha(1) \, \psi_\gamma(1) \, h(1,2,3) \psi^*_\beta(2) \, \psi_\alpha(2) \, \psi^*_\gamma(3) \, \psi_\beta(3) \, d\tau_1 \, d\tau_2 \, d\tau_3 .$$

Donc

$$\int \Phi^* \, h(1,2,3)\Phi \, d\tau =$$

$$= \frac{(p-3)!}{p!} \sum_{\alpha,\beta,\gamma} (J_{\alpha\beta\gamma} - K1_{\alpha\gamma\beta} - K2_{\gamma\beta\alpha} - K3_{\beta\alpha\gamma} + L1_{\beta\gamma\alpha} + L2_{\gamma\alpha\beta}) .$$

Or $C^3_p = p(p-1)(p-2)/6$ opérateurs h(i, j, k) interviennent dans l'expression de I_{23}, chacun d'eux donnant à I_2 la même contribution que l'opérateur h(1, 2, 3).

$$\int \Phi^* \sum_{(i,j,k)} h(i,j,k)\Phi \, d\tau = \frac{p(p-1)(p-2)}{6} \int \Phi^* \, h(1,2,3)\Phi \, d\tau .$$

Dans l'intégrale $\int \Phi^* \, h(1,2,3)\Phi \, d\tau$, intervient la sommation des intégrales $J_{\alpha\beta\gamma}$, $K1_{\alpha\gamma\beta}$, ..., $L1_{\beta\gamma\alpha}$, $L2_{\gamma\alpha\beta}$ sur toutes les valeurs de α, β, γ, chaque indice étant pris séparément ; elle se note $\sum_{\alpha,\beta,\gamma}$ et peut être remplacée par la sommation $\sum'_{(\alpha\beta\gamma)}$ effectuée sur tous les ensembles d'indices α, β, γ pris 3 à 3, moyennant que celle-ci soit multipliée par un facteur 6 (égal au nombre de permutations possibles de

3 indices). Donc,

$$I_{23} = \frac{p\,(p-1)\,(p-2)}{6}\,\frac{(p-3)!}{p!} \times$$
$$\times\, 6 \sum_{(\alpha\beta\gamma)}{}' \,(J_{\alpha\beta\gamma} - K1_{\alpha\gamma\beta} - K2_{\gamma\beta\alpha} - K3_{\beta\alpha\gamma} + L1_{\beta\gamma\alpha} + L2_{\gamma\alpha\beta}),$$

$$I_{23} = \sum_{(\alpha\beta\gamma)}{}' J_{\alpha\beta\gamma} - \sum_{(\alpha\beta\gamma)}{}' (K1_{\alpha\gamma\beta} + K2_{\gamma\beta\alpha} + K3_{\beta\alpha\gamma}) + \sum_{(\alpha\beta\gamma)}{}' (L1_{\beta\gamma\alpha} + L2_{\gamma\alpha\beta}).$$

Les trois intégrales $K1$, $K2$, $K3$ n'existent simultanément que pour un choix de α, β, γ correspondant à trois fonctions de même spin (en raison de l'orthogonalité des fonctions de spins différents), c'est-à-dire lorsque les intégrales $L1$ et $L2$ existent.

3. Détermination de $I_{24} = \int \Phi^* \left[\sum_{(i,j,k,l)} K(i,j,k,l)\right] \Phi\, d\tau$. — Considérons un des termes de cette sommation, par exemple celui correspondant à $i = 1$, $j = 2$, $k = 3$, $l = 4$. Les intégrations sur τ_5, τ_6, ..., τ_p se séparent et, en posant

$$u_{\alpha\alpha',\beta\beta',\gamma\gamma',\delta\delta'} =$$
$$= \int\int\int\int \psi^*_\alpha(1)\,\psi_{\alpha'}(1)\,\psi^*_\beta(2)\,\psi_{\beta'}(2)\,K(1,2,3,4)\psi^*_\gamma(3)\,\psi_{\gamma'}(3)\,\psi^*_\delta(4)\,\psi_{\delta'}(4)\,d\tau_1\,d\tau_2\,d\tau_3\,d\tau_4,$$

on écrit

$$\int \Phi^*\,K(1,2,3,4)\Phi\,d\tau = \frac{1}{p!}\,\varepsilon_{\alpha\beta\gamma\delta\ldots\pi}\,\varepsilon_{\alpha'\beta'\gamma'\delta'\varepsilon'\ldots\pi'}\,u_{\alpha\alpha',\beta\beta',\gamma\gamma',\delta\delta'}\,\delta_{\varepsilon\varepsilon'}\ldots\delta_{\pi\pi'}$$
$$= \frac{1}{p!}\,\varepsilon_{\alpha\beta\gamma\delta\ldots\pi}\,\varepsilon_{\alpha'\beta'\gamma'\delta'\varepsilon\ldots\pi}\,u_{\alpha\alpha',\beta\beta',\gamma\gamma',\delta\delta'},$$

après avoir sommé sur ε', ..., π'.

$$\int \Phi^*\,K(1,2,3,4)\Phi\,d\tau = \frac{(p-4)!}{p!}\,D_4\,u_{\alpha\alpha',\beta\beta',\gamma\gamma',\delta\delta'}$$

d'après la relation (23). D_4 est un déterminant comportant 24 termes. Donc en développant D_4 et en sommant sur α', β', γ', δ', on trouve

$$(24)\quad \int \Phi^*\,K(1,2,3,4)\Phi\,d\tau = \frac{(p-4)!}{p!}\,[u_{\alpha\alpha,\beta\beta,\gamma\gamma,\delta\delta} - (u_{\alpha\alpha,\beta\beta,\gamma\delta,\delta\gamma} + u_{\alpha\alpha,\beta\delta,\gamma\gamma,\delta\beta} +$$
$$+ u_{\alpha\alpha,\beta\gamma,\gamma\beta,\delta\delta} + u_{\alpha\beta,\beta\alpha,\gamma\gamma,\delta\delta} + u_{\alpha\gamma,\beta\beta,\gamma\alpha,\delta\delta} + u_{\alpha\delta,\beta\beta,\gamma\gamma,\delta\alpha}) + u_{\alpha\alpha,\beta\gamma,\gamma\delta,\delta\beta} +$$
$$+ u_{\alpha\alpha,\beta\delta,\gamma\beta,\delta\gamma} + u_{\alpha\beta,\beta\gamma,\gamma\alpha,\delta\delta} + u_{\alpha\beta,\beta\delta,\gamma\gamma,\delta\alpha} + u_{\alpha\gamma,\beta\alpha,\gamma\beta,\delta\delta} + u_{\alpha\gamma,\beta\beta,\gamma\delta,\delta\alpha} +$$
$$+ u_{\alpha\delta,\beta\alpha,\gamma\gamma,\delta\beta} + u_{\alpha\delta,\beta\beta,\gamma\alpha,\delta\gamma} - (u_{\alpha\beta,\beta\gamma,\gamma\delta,\delta\alpha} + u_{\alpha\beta,\beta\delta,\gamma\alpha,\delta\gamma} + u_{\alpha\gamma,\beta\alpha,\gamma\delta,\delta\beta} +$$
$$+ u_{\alpha\gamma,\beta\delta,\gamma\beta,\delta\alpha} + u_{\alpha\delta,\beta\alpha,\gamma\beta,\delta\gamma} + u_{\alpha\delta,\beta\gamma,\gamma\alpha,\delta\beta}) + u_{\alpha\beta,\beta\alpha,\gamma\delta,\delta\gamma} + u_{\alpha\gamma,\beta\delta,\gamma\alpha,\delta\beta} +$$
$$+ u_{\alpha\delta,\beta\gamma,\gamma\beta,\delta\alpha}].$$

Chacune de ces intégrales u est la somme sur toutes les valeurs possibles des indices α, β, γ, δ d'intégrales J correspondantes ; par exemple, $u_{\alpha\alpha,\beta\beta,\gamma\gamma,\delta\delta}$ est la somme d'intégrales qui s'écrivent

$$J_{\alpha\beta\gamma\delta} =$$
$$= \int \psi^*_\alpha(1)\,\psi_\alpha(1)\,\psi^*_\beta(2)\,\psi_\beta(2)\,K(1,2,3,4)\psi^*_\gamma(3)\,\psi_\gamma(3)\,\psi^*_\delta(4)\,\psi_\delta(4)\,d\tau_1\,d\tau_2\,d\tau_3\,d\tau_4,$$

$u_{\alpha x,\beta y,\gamma z,\delta w}$ étant la somme d'intégrales J_{xyzw} s'écrivant

$$J_{xyzw} =$$

$$= \int \psi_\alpha^*(1)\,\psi_x(1)\,\psi_\beta^*(2)\,\psi_y(2)\,K(1,2,3,4)\,\psi_\gamma^*(3)\,\psi_z(3)\,\psi_\delta^*(4)\,\psi_w(4)\,d\tau_1\,d\tau_2\,d\tau_3\,d\tau_4\ ;$$

xyzw désigne une permutation quelconque (parmi les 24) des indices $\alpha\beta\gamma\delta$. P étant la parité de cette permutation xyzw (égale au nombre d'inversions dans la permutation considérée), on écrit en abrégé

$$\int \Phi^*\,K(1,2,3,4)\Phi\,d\tau = \frac{(p-4)!}{p!}\sum_P (-1)^P\,u_{\alpha x,\beta y,\gamma z,\delta w}$$

$$= \frac{(p-4)!}{p!}\sum_{\alpha,\beta,\gamma,\delta}\sum_P (-1)^P\,J_{xyzw}\ .$$

La permutation pour laquelle $P = 0$ correspond aux intégrales $J_{\alpha\beta\gamma\delta}$ définies au chapitre précédent.

$C_p^4 = p\,(p-1)\,(p-2)\,(p-3)/24$ opérateurs $K(1, 2, 3, 4)$ interviennent dans l'expression de I_{24}, chacun d'eux donnant à I_2 la même contribution que l'opérateur $K(1, 2, 3, 4)$. Donc,

$$I_{24} = \frac{p\,(p-1)\,(p-2)\,(p-3)}{24}\int \Phi^*\,K(1,2,3,4)\Phi\,d\tau\ ,$$

$$I_{24} = \frac{p\,(p-1)\,(p-2)\,(p-3)}{24}\ \frac{(p-4)!}{p!}\sum_{\alpha,\beta,\gamma,\delta}\sum_P (-1)^P\,J_{xyzw}\ .$$

Cette dernière sommation, devant s'effectuer sur tous les indices α, β, γ, δ, chacun pris séparément, est égale à 24 fois la sommation correspondante sur tous les ensembles d'indices $\alpha\beta\gamma \ldots \mu \ldots \pi$ pris 4 par 4, ce qu'on exprime par l'indice de sommation $\sum'_{(\alpha\beta\gamma\delta)}$.

$$I_{24} = \sum'_{(\alpha\beta\gamma\delta)}\sum_P (-1)^P\,J_{xyzw}\ .$$

De la formule (24), on déduit

$$I_{24} = \sum'_{(\alpha\beta\gamma\delta)} J_{\alpha\beta\gamma\delta} - \sum'_{(\alpha\beta\gamma\delta)} (K1_{\alpha\beta}^{\delta\gamma} + K2_{\alpha\delta}^{\gamma\beta} + \ldots + K6_{\beta\delta}^{\gamma\alpha}) +$$

$$+ \sum'_{(\alpha\beta\gamma\delta)} (L1_{\alpha\gamma}^{\delta\beta} + L2_{\alpha\delta}^{\beta\gamma} + \ldots + L8_{\beta\delta}^{\alpha\gamma}) -$$

$$- \sum'_{(\alpha\beta\gamma\delta)} (M1_{\beta\gamma}^{\delta\alpha} + M2_{\beta\delta}^{\alpha\gamma} + \ldots + M6_{\delta\gamma}^{\alpha\beta}) + \sum'_{(\alpha\beta\gamma\delta)} (N1_{\beta\alpha}^{\delta\gamma} + N2_{\gamma\delta}^{\alpha\beta} + N3_{\delta\gamma}^{\beta\alpha})\ .$$

A chaque groupe $\alpha\beta\gamma\delta$ correspondent une intégrale $J_{\alpha\beta\gamma\delta}$ ($P = 0$), 6 intégrales K pour lesquelles l'échange ne porte que sur 2 indices (P impair), 8 intégrales L pour lesquelles l'échange porte sur 3 indices (P pair). Les 9 intégrales M et N rendent compte des permutations sur les 4 indices ; les intégrales M sont affectées d'un signe — car elles correspondent à P impair, tandis que les 3 intégrales N sont précédées du signe +, les permutations effectuées étant paires.

Ces 24 intégrales n'existent simultanément que si les quatre fonctions monoélectroniques considérées ψ_α, ψ_β, ψ_γ, ψ_δ ont le même spin. Pour écrire l'expression de I_{21} dans un cas déterminé, il faut supprimer toutes les intégrales J_{xyzw} pour lesquelles la permutation considérée xyzw n'attribue pas, à chacun des quatre électrons, deux orbitales de même spin.

Formule générale donnant I_2 lorsque Φ est écrit sous la forme d'un déterminant de Slater. —

$$I_2 = \sum_\alpha I'_\alpha + \sum_{(\alpha\beta)} J'_{\alpha\beta} - \sum'_{(\alpha\beta)} K'_{\alpha\beta} + \sum'_{(\alpha\beta\gamma)}\sum_P (-1)^P\,J_{xyz} + \sum'_{(\alpha\beta\gamma\delta)}\sum_{P'} (-1)^{P'}\,J_{xyzw}\ ,$$

xyz désignant une permutation quelconque (parmi les 6) des 3 indices $\alpha\beta\gamma$ et P la parité de cette permutation ; de même P′ est la parité d'une permutation xyzw quelconque des 4 indices $\alpha, \beta, \gamma, \delta$. Les symboles $\sum'_{(\alpha\beta\gamma)}$ et $\sum'_{(\alpha\beta\gamma\delta)}$ signifient qu'il y a sommation, d'une part sur les C_p^3 ensembles d'indices α, β, γ pris parmi les p, d'autre part sur les C_p^4 ensembles $\alpha, \beta, \gamma, \delta$.

3. **Calcul de $I_2 = \int \Phi^* H^2 \Phi \, d\tau$ à partir des fonctions de Morse.** — La dernière formule établie pour I_2 est un résultat très général applicable aux atomes, mais aussi à tous les systèmes de particules satisfaisant au principe d'exclusion de Pauli. Nous allons dans ce paragraphe préciser le calcul des différents termes de I_2, pour un atome ou ion décrit par une fonction d'onde antisymétrisée à partir de fonctions monoélectroniques dont les parties radiales sont les fonctions analytiques de Morse, les parties angulaires étant les fonctions harmoniques sphériques. Nous remarquons que la formule générale explicitant I_2 lorsque la fonction d'onde est antisymétrisée contient tous les termes figurant dans l'expression de I_2 déterminée à partir d'une fonction d'onde non antisymétrisée.

$$I_2(\Phi \text{ antisymétrisée}) = I_2(\Phi \text{ non antisymétrisée}) - \sum'_{(\alpha\beta)} K'_{\alpha\beta} -$$
$$- \sum'_{(\alpha\beta\gamma)} (K1_{\alpha\gamma\beta} + K2_{\gamma\beta\alpha} + K3_{\beta\alpha\gamma} - L1_{\beta\gamma\alpha} - L2_{\gamma\alpha\beta}) -$$
$$- \sum'_{(\alpha\beta\gamma\delta)} \left[(K1^{\delta\gamma}_{\alpha\beta} + K2^{\gamma\beta}_{\alpha\delta} + K3^{\beta\delta}_{\alpha\gamma} + K4^{\gamma\delta}_{\beta\alpha} + K5^{\alpha\delta}_{\gamma\beta} + K6^{\gamma\alpha}_{\delta\beta}) - \right.$$
$$- (L1^{\delta\beta}_{\alpha\gamma} + L2^{\beta\gamma}_{\alpha\delta} + L3^{\alpha\delta}_{\beta\gamma} + L4^{\gamma\alpha}_{\beta\delta} + L5^{\beta\delta}_{\gamma\alpha} + L6^{\delta\alpha}_{\gamma\beta} + L7^{\gamma\beta}_{\delta\alpha} + L8^{\alpha\gamma}_{\delta\beta}) +$$
$$\left. + (M1^{\delta\alpha}_{\beta\gamma} + M2^{\alpha\gamma}_{\beta\delta} + M3^{\delta\beta}_{\gamma\alpha} + M4^{\beta\alpha}_{\gamma\delta} + M5^{\beta\gamma}_{\delta\alpha} + M6^{\alpha\beta}_{\delta\gamma}) - (N1^{\delta\gamma}_{\beta\alpha} + N2^{\alpha\beta}_{\gamma\delta} + N3^{\beta\alpha}_{\delta\gamma}) \right].$$

$$I_2(\Phi \text{ antisymétrisée}) = I_2(\Phi \text{ non antisymétrisée}) + I'_{22} + I'_{23} + I'_{24}.$$

Nous ne nous intéresserons donc dans ce paragraphe III.3 qu'au calcul des intégrales d'échange figurant respectivement dans I'_{22}, I'_{23}, I'_{24}.

1. Calcul des intégrales $K'_{\alpha\beta} = \int \psi^*_\alpha(1)\, \psi^*_\beta(2)\, g(1,2)\, \psi_\beta(1)\, \psi_\alpha(2)\, d\tau_1\, d\tau_2$. — Avec des notations analogues à celles du chapitre précédent, nous posons

$$\int \psi^*_\alpha(1)\, \psi^*_\beta(2)\, g_1(1,2) \psi_\beta(1)\, \psi_\alpha(2)\, d\tau_1\, d\tau_2 = 2(n_\alpha l_\alpha |\Delta| n_\beta l_\beta)\, (n_\beta l_\beta |\Delta| n_\alpha l_\alpha) +$$
$$+ 4\, Z\, A(n_\alpha l_\alpha, n_\beta l_\beta) \left[(n_\alpha l_\alpha |\Delta| n_\beta l_\beta) + (n_\beta l_\beta |\Delta| n_\alpha l_\alpha) \right] + 8\, Z^2 \left[A(n_\alpha l_\alpha ; n_\beta l_\beta) \right]^2 .$$

En effet, les fonctions radiales étant réelles, $A(n_\alpha l_\alpha ; n_\beta l_\beta) = A(n_\beta l_\beta ; n_\alpha l_\alpha)$. Certaines de ces intégrales sont nulles par suite de l'orthogonalité des parties angulaires des fonctions s et p. Les opérateurs H_1/r_{12} et H_2/r_{12} nécessitant le développement de $1/r_{12}$ en polynômes de Legendre, on écrit

$$\int \frac{\psi^*_\alpha(1)\, \psi^*_\beta(2)\, \psi_\beta(1)\, \psi_\alpha(2)}{r_1\, r_{12}}\, d\tau_1\, d\tau_2 = \sum_k b_k\, C^k(n_\beta l_\beta ; n_\alpha l_\alpha) ,$$

$$\int \frac{\psi^*_\alpha(1)\, \psi^*_\beta(2)\, \psi_\beta(1)\, \psi_\alpha(2)}{r_2\, r_{12}}\, d\tau_1\, d\tau_2 = \sum_k b_k\, C^k(n_\alpha l_\alpha ; n_\beta l_\beta) ,$$

$$\int \frac{\psi^*_\alpha(1)\, \psi^*_\beta(2)\, \Delta_1 \psi_\beta(1)\, \psi_\alpha(2)}{r_{12}}\, d\tau_1\, d\tau_2 = \sum_k b_k\, E^k(n_\beta l_\beta ; n_\alpha l_\alpha) ,$$

$$\int \frac{\psi_\alpha^*(1)\,\psi_\beta^*(2)\,\Delta_2\psi_\beta(1)\,\psi_\alpha(2)}{r_{12}}\,d\tau_1\,d\tau_2 = \sum_k b_k\,E^k(n_\alpha l_\alpha\,;\,n_\beta l_\beta)\,.$$

Pour calculer numériquement ces intégrales, nous utilisons les formes analytiques de R(nl ; r), P(nl ; r), P_1''(nl ; r) et nous décomposons les $C^k(n_\alpha l_\alpha\,;\,n_\beta l_\beta)$ et $E^k(n_\alpha l_\alpha\,;\,n_\beta l_\beta)$ en combinaisons linéaires d'intégrales $P(Y, m\,;\,X, n)$, $Q(Y, m\,;\,X, n)$, $R(Y, m\,;\,X, n)$ suivant la valeur de k : 0, 2, 1.

2. Calcul des intégrales $K1_{\alpha\gamma\beta}$, $K2_{\gamma\beta\alpha}$, $K3_{\beta\alpha\gamma}$. — Etant donné qu'elles ne diffèrent entre elles que par le fait qu'elles expriment un échange entre les électrons 2 et 3, entre les électrons 1 et 3, les électrons 1 et 2, elles se calculent de la même manière ; par exemple,

$$K1_{\alpha\gamma\beta} = \int \psi_\alpha^*(1)\,\psi_\beta^*(2)\,\psi_\gamma^*(3)\,h(1, 2, 3)\psi_\alpha(1)\,\psi_\gamma(2)\,\psi_\beta(3)\,d\tau_1\,d\tau_2\,d\tau_3\,.$$

Alors que pour les $J_{\alpha\beta\gamma}$ (α, β, γ jouant un rôle identique), nous tenions compte des trois opérateurs H_1/r_{23}, H_2/r_{13}, H_3/r_{12} simplement par permutation circulaire des trois indices α, β, γ nous devons envisager ici l'action des trois opérateurs :

$$\int \psi_\alpha^*(1)\,\psi_\beta^*(2)\,\psi_\gamma^*(3)\left[\frac{H_1}{r_{23}} + \frac{H_2}{r_{13}} + \frac{H_3}{r_{12}}\right]\psi_\alpha(1)\,\psi_\gamma(2)\,\psi_\beta(3)\,d\tau_1\,d\tau_2\,d\tau_3 =$$

$$= \left[2\,Z\,A(n_\alpha l_\alpha) + (n_\alpha l_\alpha\,|\Delta|\,n_\alpha l_\alpha)\right]\left[\sum_k b_k(l_{1\beta}\,m_{1\beta}\,;\,l_\gamma\,m_{1\gamma})\,G^k(n_\beta l_\beta\,;\,n_\gamma l_\gamma)\right] +$$

$$+ \int \frac{|\psi_\alpha(1)|^2\,\psi_\gamma^*(3)\,\psi_\beta(3)}{r_{13}}\,d\tau_1\,d\tau_3\left[2\,Z\,A(n_\beta l_\beta\,;\,n_\gamma l_\gamma) + (n_\beta l_\beta\,|\Delta|\,n_\gamma l_\gamma)\right] +$$

$$+ \int \frac{|\psi_\alpha(1)|^2\,\psi_\beta^*(2)\,\psi_\gamma(2)}{r_{12}}\,d\tau\left[2\,Z\,A(n_\beta l_\beta\,;\,n_\gamma l_\gamma) + (n_\gamma l_\gamma\,|\Delta|\,n_\beta l_\beta)\right].$$

Posons

$$S(\alpha, \beta, \gamma) = \int \frac{|\psi_\alpha(1)|^2\,\psi_\beta^*(2)\,\psi_\gamma(2)}{r_{12}}\,d\tau_1\,d\tau_2\,.$$

Le développement de cette intégrale montre qu'elle n'est pas nulle à condition que $m = 0$ et $-m_{l\beta} + m_{l\gamma} + m = 0$.

Des intégrations sur les angles φ, on déduit que $m_{l\beta} = m_{l\gamma}$. De l'intégration sur la variable θ_2, en appliquant la formule de Gaunt relative à l'intégration du produit de trois polynômes de Legendre, on déduit les conditions supplémentaires

$$l_\beta + l_\gamma + k = 2\,s \qquad (s \text{ entier}), \qquad l_\beta + l_\gamma \geqq k \geqq |l_\beta - l_\gamma|\,.$$

Comme l'intégration sur la variable θ_1 exige $m = 0$ et $2\,l_\alpha \geqq k \geqq 0$, avec k pair ou nul, nous déduisons que

$$l_\beta + l_\gamma = 2\,s' \qquad (s' \text{ entier}) \qquad \text{et} \qquad m_{l\beta} = m_{l\gamma}$$

sont les deux conditions pour qu'une intégrale $S(\alpha, \beta, \gamma)$ ne soit pas nulle et qu'elle puisse s'écrire sous la forme

$$S(\alpha, \beta, \gamma) = \sum_k c_k(l_\alpha m_{l_\alpha}\,;\,l_\alpha m_{l_\alpha})\,c_k(l_\gamma m_{l_\gamma}\,;\,l_\beta m_{l\beta})\,T^k(n_\alpha l_\alpha\,;\,n_\beta l_\beta\,;\,n_\gamma l_\gamma)$$

à partir de la définition des $c_k(lm\,;\,l'm')$ proposée par Inglis et Shortley [29]. Les valeurs numériques de ces coefficients figurent dans [35] p. 489. On vérifie aisément que $S(\alpha, \beta, \gamma) = S(\alpha, \gamma, \beta)$.

Remarques. — Toutes les intégrales $S(ns, n's, n''p)$ sont nulles quels que soient n, n', n''. Par contre, $S(ns, ns, n's)$ et $S(n''p, ns, n's)$ sont différentes de 0, ($l_\beta = l_\gamma = 0 = m_{l\beta} = m_{l\gamma}$) et s'écrivent

$$S(ns, ns, n's) = T^0(ns, ns, n's)\,, \qquad S(n''p, ns, n's) = T^0(n''p, ns, n's)\,.$$

L'étude des intégrales faisant intervenir les opérateurs $1/r_{12}\,r_{13}$, $1/r_{12}\,r_{23}$, $1/r_{13}\,r_{23}$ s'effectue de manière analogue à celle de $J^{12,13}$.

Nous remarquons que $K1^{12,23} = K1^{13,23}$, $K2^{12,13} = K2^{13,23}$, $K3^{12,13} = K3^{12,23}$ et que, de plus, le calcul de $K1^{12,13}$ se présente de manière analogue à celui de $K2^{12,23}$ et de $K3^{13,23}$ (en effet, on passe de $K1^{12,13}$ à $K2^{12,23}$ en permutant simultanément les électrons 1 et 2 et les fonctions α et β ; de même, on passe de $K1^{12,13}$ à $K3^{13,23}$ en échangeant les électrons 1 et 3, en même temps que les fonctions α et γ). Pour les mêmes raisons, les calculs de $K1^{12,23}$ seront conduits de manière identique à ceux de $K2^{12,13}$ et $K3^{12,13}$. Par conséquent, on saura trouver toutes les valeurs possibles des coefficients des intégrales radiales correspondant aux opérateurs $1/r_{12}\,r_{13}$, $1/r_{12}\,r_{23}$, $1/r_{13}\,r_{23}$ en n'étudiant que les intégrales $K1^{12,13}$ et $K1^{12,23}$.

Avec des notations identiques à celles utilisées pour la détermination de l'intégrale $J^{12,13}$, nous posons

$$\begin{aligned}
K1^{12,13}_{\alpha\gamma\beta} = {} & \sum_{k_1=0}^{\infty} \sum_{m_1=-k_1}^{+k_1} \frac{(k_1 - |m_1|)!}{(k_1 + |m_1|)!} \times \\
& \times \sum_{k_2=0}^{\infty} \sum_{m_2=-k_2}^{+k_2} \frac{(k_2 - |m_2|)!}{(k_2 + |m_2|)!}\, f_\alpha\, f_\beta\, f_\gamma \int_0^{2\pi} \exp\left[\mathbf{i}\,(-m_{l\beta} + m_{l\gamma} - m_1)\,\varphi_2\right] \frac{d\varphi_2}{2\pi} \times \\
& \times \int_0^{2\pi} \exp\left[\mathbf{i}\,(m_{l\beta} - m_{l\gamma} - m_2)\,\varphi_3\right] \frac{d\varphi_3}{2\pi} \int_0^{2\pi} \exp\left[\mathbf{i}\,(m_1 + m_2)\,\varphi_1\right] \frac{d\varphi_1}{2\pi} \times \\
& \times \int_0^{\pi} \left[P_{l_\alpha}^{|m_{l\alpha}|}(\cos\theta_1)\right]^2 P_{k_1}^{|m_1|}(\cos\theta_1)\, P_{k_2}^{|m_2|}(\cos\theta_1) \frac{\sin\theta_1}{2}\, d\theta_1 \times \\
& \times \int_0^{\pi} P_{l_\beta}^{|m_{l\beta}|}(\cos\theta_2)\, P_{l_\gamma}^{|m_{l\gamma}|}(\cos\theta_2)\, P_{k_1}^{|m_1|}(\cos\theta_2) \frac{\sin\theta_2}{2}\, d\theta_2 \times \\
& \times \int_0^{\pi} P_{l_\beta}^{|m_{l\beta}|}(\cos\theta_3)\, P_{l_\gamma}^{|m_{l\gamma}|}(\cos\theta_3)\, P_{k_2}^{|m_2|}(\cos\theta_3) \frac{\sin\theta_3}{2}\, d\theta_3 \times \\
& \times \int_0^{\infty} dr_1 \int_0^{\infty} dr_2 \int_0^{\infty} dr_3\, R^*(n_\alpha\, l_\alpha\,;\, r_1)\, R^*(n_\beta\, l_\beta\,;\, r_2)\, R^*(n_\gamma\, l_\gamma\,;\, r_3) \times \\
& \qquad \times \frac{r(a)^{k_1}}{r(b)^{k_1+1}}\, \frac{r(c)^{k_2}}{r(d)^{k_2+1}}\, R(n_\alpha\, l_\alpha\,;\, r_1)\, R(n_\gamma\, l_\gamma\,;\, r_2)\, R(n_\beta\, l_\beta\,;\, r_3)\, r_1^2\, r_2^2\, r_3^2\,.
\end{aligned}$$

Par des raisonnements analogues à ceux présentés au sujet de l'intégrale $J^{12,13}_{\alpha\beta\gamma}$, nous montrons aisément qu'une telle intégrale $K1^{12,13}$ n'est pas nulle à condition que $m_1 = -m_2 = m_{l\beta} - m_{l\gamma}$ et que k_1, k_2 soient de même parité et tels que $k_1 \leqq l_\beta + l_\gamma$, $k_2 \leqq l_\beta + l_\gamma$.

Enfin, d'après la formule de Gaunt, il doit exister un nombre pair x compris entre 0 et $2\,l_\alpha$ (les bornes de l'intervalle comprises), tel que

$$k_1 + k_2 \geqq x \geqq |k_1 - k_2|\,.$$

Supposant réalisées ces conditions, nous pouvons écrire

$$K1^{12,13} = \sum_k B_k(l_\alpha\, m_{l\alpha}\,;\, l_\beta\, m_{l\beta}\,;\, l_\gamma\, m_{l\gamma})\, G^k(n_\alpha\, l_\alpha\,;\, n_\beta\, l_\beta\,;\, n_\gamma\, l_\gamma)\,,$$

l'indice k ne prenant que quelques valeurs résultant des combinaisons possibles des indices k_1 et k_2 ($k = k_1 + k_2$).

Le développement de $K1^{12,23}$ introduit des sommations sur m_1, m_3, k_1, k_3, m_3 et k_3 correspondant au développement de $1/r_{23}$ en polynômes de Legendre, soit [r(c) et r(d) désignant alors respectivement la plus petite et la plus grande des distances r_2 et r_3]

$$K1^{12,23}_{\alpha\gamma\beta} = \sum_{k_1=0}^{\infty} \sum_{m_1=-k_1}^{+k_1} \frac{(k_1 - |m_1|)!}{(k_1 + |m_1|)!} \sum_{k_3=0}^{\infty} \sum_{m_3=-k_3}^{+k_3} \frac{(k_3 - |m_3|)!}{(k_3 + |m_3|)!} f_\alpha f_\beta f_\gamma \times$$

$$\times \int_0^{2\pi} \exp\left[\mathbf{i}\,(-m_{l_\beta} + m_{l_\gamma} - m_1 + m_3)\,\varphi_2\right] \frac{d\varphi_2}{2\pi} \int_0^{2\pi} \exp\left[\mathbf{i}\,(m_{l_\beta} - m_{l_\gamma} - m_3)\,\varphi_3\right] \frac{d\varphi_3}{2\pi} \times$$

$$\times \int_0^{2\pi} \exp(\mathbf{i}\, m_1\, \varphi_1) \frac{d\varphi_1}{2\pi} \int_0^{\pi} \left[P_{l_\alpha}^{|m_{l_\alpha}|}(\cos\theta_1)\right]^2 P_{k_1}^{|m_1|}(\cos\theta_1) \frac{\sin\theta_1}{2}\, d\theta_1 \times$$

$$\times \int_0^{\pi} P_{l_\beta}^{|m_{l_\beta}|}(\cos\theta_2)\, P_{l_\gamma}^{|m_{l_\gamma}|}(\cos\theta_2)\, P_{k_1}^{|m_1|}(\cos\theta_2)\, P_{k_3}^{|m_3|}(\cos\theta_2) \frac{\sin\theta_2}{2}\, d\theta_2 \times$$

$$\times \int_0^{\pi} P_{l_\beta}^{|m_{l_\beta}|}(\cos\theta_3)\, P_{l_\gamma}^{|m_{l_\gamma}|}(\cos\theta_3)\, P_{k_3}^{|m_3|}(\cos\theta_3) \frac{\sin\theta_3}{2}\, d\theta_3 \times$$

$$\times \int_0^{\infty} dr_1 \int_0^{\infty} dr_2 \int_0^{\infty} dr_3\, P^*(n_\alpha\, l_\alpha\, ;\, r_1)\, P^*(n_\beta\, l_\beta\, ;\, r_2)\, P^*(n_\gamma\, l_\gamma\, ;\, r_3) \frac{r(a)^{k_1}}{r(b)^{k_1+1}} \times$$

$$\times \frac{r(c)^{k_3}}{r(d)^{k_3+1}}\, P(n_\alpha\, l_\alpha\, ;\, r_1)\, P(n_\gamma\, l_\gamma\, ;\, r_2)\, P(n_\beta\, l_\beta\, ;\, r_3)\,.$$

Pour qu'une telle intégrale ne soit pas nulle, les conditions suivantes (que nous démontrons par des raisonnements analogues à ceux utilisés pour $J^{12,13}_{\alpha\beta\gamma}$ et $K1^{12,13}_{\alpha\gamma\beta}$) doivent être vérifiées :

$$m_1 = 0 \qquad \text{et} \qquad m_3 = m_{l_\beta} - m_{l_\gamma}, \qquad k_1 \leqq 2\, l_\alpha \qquad \text{et} \qquad k_3 \leqq l_\beta + l_\gamma\,;$$

de plus, il doit exister au moins un nombre entier y compris entre $|l_\beta - l_\gamma|$ et $l_\beta + l_\gamma$ tel que $k_1 + k_3 \geqq y \geqq |k_1 - k_3|$. En définitive,

$$K1^{12,23}_{\alpha\gamma\beta} = \sum_k C_k(l_\alpha\, m_{l_\alpha}\, ;\, l_\beta\, m_{l_\beta}\, ;\, l_\gamma\, m_{l_\gamma})\, H^k(n_\alpha\, l_\alpha\, ;\, n_\beta\, l_\beta\, ;\, n_\gamma\, l_\gamma)\,,$$

l'indice k ne prenant que quelques valeurs résultant des combinaisons possibles des indices k_1 et k_3 ($k = k_1 + k_3$).

Les intégrales radiales $G^k(n_\alpha\, l_\alpha\, ;\, n_\beta\, l_\beta\, ;\, n_\gamma\, l_\gamma)$ et $H^k(n_\alpha\, l_\alpha\, ;\, n_\beta\, l_\beta\, ;\, n_\gamma\, l_\gamma)$ ont été calculées sur machine électronique I. B. M. par l'intermédiaire des intégrales $P(Y, m\, ;\, X, n)$, $Q(Y, m\, ;\, X, n)$, $R(Y, m\, ;\, X, n)$ déjà mentionnées, suivant les valeurs respectives de k_1 et k_2 (ou k_3). Si k_1 et k_2 (ou k_3) ont des valeurs différentes, on peut décomposer les intégrales G^k et H^k de deux façons, de manière à ramener les premières à des intégrales simples sur la variable r_1, les autres sur la variable r_2.

3. Calcul des intégrales $L1_{\beta\gamma\alpha}$, $L2_{\gamma\alpha\beta}$. — Ces intégrales, rappelons-le, n'existent que pour un choix de α, β, γ correspondant à trois fonctions monoélectroniques de même spin. De leur définition explicitée au paragraphe III.2.*2*, on déduit qu'il suffit d'étudier l'une d'entre elles et, parmi les termes qui constituent $L1_{\beta\gamma\alpha}$, ceux correspondant aux opérateurs H_1/r_{23} et $1/r_{12}\, r_{13}$ par exemple. A partir de la notation $(\alpha\beta\gamma\,|H_1/r_{23}|\,\beta\gamma\alpha)$ et moyennant que les intégrales monoélectroniques $(n_\alpha\, l_\alpha\,|\Delta|\, n_\beta\, l_\beta)$ et $A(n_\alpha\, l_\alpha\, ;\, n_\beta\, l_\beta)$ ne soient pas nulles, nous pouvons écrire

$$(\alpha\beta\gamma\,|H_1/r_{23}|\,\beta\gamma\alpha) = \left[(n_\alpha l_\alpha\,|\Delta|\,n_\beta l_\beta) + 2\,Z\,A(n_\alpha l_\alpha, n_\beta l_\beta)\right] \times$$

$$\times \int \frac{\psi^*_\beta(2)\,\psi_\gamma(2)\,\psi^*_\gamma(3)\,\psi_\alpha(3)}{r_{23}}\,d\tau_2\,d\tau_3\,.$$

Les conditions d'existence de cette dernière intégrale biélectronique qu'on note $(\beta\gamma\,|1/r_{12}|\,\gamma\alpha)$ se déduisent aisément de l'étude de l'intégrale

$$\left(ij\left|\frac{1}{r_{12}}\right|rt\right) = \int \frac{\psi^*_i(1)\,\psi_r(1)\,\psi^*_j(2)\,\psi_t(2)}{r_{12}}\,d\tau_1\,d\tau_2\,,$$

détaillée dans [35] p. 308. Moyennant les conditions $m_{l_i} + m_{l_j} = m_{l_r} + m_{l_t}$, $l_i + l_r$ et $l_j + l_t$ de même parité et k_0 étant la plus petite des quantités $l_i + l_r$ et $l_j + l_t$,

$$(ij\,|1/r_{12}|\,rt) = \delta(m_{l_i} + m_{l_j}, m_{l_r} + m_{l_i}) \times$$

$$\times \sum_{k=0}^{k_0} c_k(l_i\,m_{l_i}\,;\,l_r\,m_{l_r})\,c_k(l_t\,m_{l_t}\,;\,l_j\,m_{l_j})\,R^k(ij\,;\,rt)\,,$$

$$R^k(ij\,;\,rt) = \int_0^\infty \int_0^\infty R^*(n_i l_i\,;\,r_1)\,R^*(n_j l_j\,;\,r_2)\,R(n_r l_r\,;\,r_1)\,R(n_t l_t\,;\,r_2) \times$$

$$\times \frac{[r(a)]^k}{[r(b)]^{k+1}}\,r_1^2\,r_2^2\,dr_1\,dr_2\,.$$

L'intégrale $L1^{12,13}_{\beta\gamma\alpha}$ s'étudie de la même manière que les intégrales $K1^{12,13}$ et $K2^{12,23}$.

$$L1^{12,13}_{\beta\gamma\alpha} = \sum_{k_1=0}^{\infty} \sum_{m_1=-k_1}^{+k_1} \frac{(k_1 - |m_1|)!}{(k_1 + |m_1|)!} \sum_{k_2=0}^{\infty} \sum_{m_2=-k_2}^{+k_2} \frac{(k_2 - |m_2|)!}{(k_2 + |m_2|)!}\,f_\alpha\,f_\beta\,f_\gamma \times$$

$$\times \int_0^{2\pi} \exp\left[i\,(-m_{l_\gamma} + m_{l_\alpha} - m_2)\,\varphi_3\right] \frac{d\varphi_3}{2\pi} \int_0^{2\pi} \exp\left[i\,(-m_{l_\beta} + m_{l_\gamma} - m_1)\,\varphi_2\right] \frac{d\varphi_2}{2\pi} \times$$

$$\times \int_0^{2\pi} \exp\left[i\,(-m_{l_\alpha} + m_{l_\beta} + m_1 + m_2)\,\varphi_1\right] \frac{d\varphi_1}{2\pi} \times$$

$$\times \int_0^{\pi} P_{l_\alpha}^{|m_{l_\alpha}|}(\cos\theta_1)\,P_{l_\beta}^{|m_{l_\beta}|}(\cos\theta_1)\,P_{k_1}^{|m_1|}(\cos\theta_1)\,P_{k_2}^{|m_2|}(\cos\theta_1)\,\frac{\sin\theta_1}{2}\,d\theta_1 \times$$

$$\times \int_0^{\pi} P_{l_\beta}^{|m_{l_\beta}|}(\cos\theta_2)\,P_{l_\gamma}^{|m_{l_\gamma}|}(\cos\theta_2)\,P_{k_1}^{|m_1|}(\cos\theta_2)\,\frac{\sin\theta_2}{2}\,d\theta_2 \times$$

$$\times \int_0^{\pi} P_{l_\gamma}^{|m_{l_\gamma}|}(\cos\theta_3)\,P_{l_\alpha}^{|m_{l_\alpha}|}(\cos\theta_3)\,P_{k_2}^{|m_2|}(\cos\theta_3)\,\frac{\sin\theta_3}{2}\,d\theta_3 \times$$

$$\times \int_0^{\infty} dr_1 \int_0^{\infty} dr_2 \int_0^{\infty} dr_3\,P^*(n_\alpha l_\alpha\,;\,r_1)\,P^*(n_\beta l_\beta\,;\,r_2)\,P^*(n_\gamma l_\gamma\,;\,r_3) \times$$

$$\times \frac{[r(a)]^{k_1}}{[r(b)]^{k_1+1}} \frac{[r(c)]^{k_2}}{[r(d)]^{k_2+1}}\,P(n_\beta l_\beta\,;\,r_1)\,P(n_\gamma l_\gamma\,;\,r_2)\,P(n_\alpha l_\alpha\,;\,r_3)\,.$$

Une telle intégrale n'est pas nulle à condition que soient vérifiées simultanément les relations

$$-m_{l_\alpha} + m_{l_\beta} + m_1 + m_2 = 0\,,\quad m_1 = m_{l_\gamma} - m_{l_\beta}\,,\quad m_2 = m_{l_\alpha} - m_{l_\gamma}\,,$$

$$k_1 \leqq l_\beta + l_\gamma\,,\qquad k_2 \leqq l_\alpha + l_\gamma$$

et qu'il existe au moins un nombre entier z compris entre $|l_\alpha - l_\beta|$ et $l_\alpha + l_\beta$ tel que $k_1 + k_2 \geqq z \geqq |k_1 - k_2|$.

Sous une forme mettant en évidence les coefficients provenant de l'intégration sur les parties angulaires,

$$L1^{12,13}_{\beta\gamma\alpha} = \sum_k D_k(l_\alpha\, m_{l_\alpha} ; l_\beta\, m_{l_\beta} ; l_\gamma\, m_{l_\gamma})\; I^k(n_\alpha\, l_\alpha ; n_\beta\, l_\beta ; n_\gamma\, l_\gamma)\ ,$$

Tableau VIII

ψ_α	ψ_β	ψ_γ	$B_k(l_\alpha\, m_{l_\alpha} ; l_\beta\, m_{l_\beta} ; l_\gamma\, m_{l_\gamma})$			$C_k(l_\alpha\ m_{l_\alpha} ;\ l_\beta\ m_{l_\beta} ;\ l_\gamma\ m_{l_\gamma})$				
			$k_1 = 0$ $k_2 = 0$	$k_1 = 1$ $k_2 = 1$	$k_1 = 2$ $k_2 = 2$	$k_1 = 0$ $k_3 = 0$	$k_1 = 0$ $k_3 = 1$	$k_1 = 0$ $k_3 = 2$	$k_1 = 2$ $k_3 = 1$	$k_1 = 2$ $k_3 = 2$
s	s	s	1			1				
s	s	p_0		1/9			1/3			
s	s	$p_{\pm1}$		1/9			1/3			
s	p_0	$p_{\pm1}$			3/125			3/25		
s	p_{+1}	p_{-1}			6/125			6/25		
p_0	s	s	1			1				
$p_{\pm1}$	s	s	1			1				
p_0	p_0	s		1/5			1/3		4/75	
p_0	$p_{\pm1}$	s		1/15			1/3		— 1/75	
p_{+1}	p_0	s		1/15			1/3		— 2/75	
p_{+1}	p_{-1}	s		2/15			1/3		1/75	
p_{-1}	p_0	s		1/15			1/3		— 2/75	
p_{-1}	p_{+1}	s		2/15			1/3		1/75	
p_{+1}	p_{+1}	s		2/15			1/3		1/75	
p_{-1}	p_{-1}	s		2/15			1/3		1/75	
p_0	p_0	$p_{\pm1}$			27/875			3/25		6/875
p_0	p_{+1}	p_{-1}			18/875			6/25		— 24/875
p_{+1}	p_0	p_{-1}			18/875			3/25		— 3/875
p_{+1}	p_0	p_{+1}			18/875			3/25		— 3/875
p_{-1}	p_0	p_{-1}			18/875			3/25		— 3/875
p_{-1}	p_0	p_{+1}			18/875			3/25		— 3/875
p_{+1}	p_{+1}	p_{-1}			6/175			6/25		12/875
p_{-1}	p_{+1}	p_{-1}			6/175			6/25		12/875

ψ_α	ψ_β	ψ_γ	$D_k(l_\alpha\, m_{l_\alpha} ; l_\beta\, m_{l_\beta} ; l_\gamma\, m_{l_\gamma})$						
			$k_1 = 0$ $k_2 = 0$	$k_1 = 0$ $k_2 = 1$	$k_1 = 1$ $k_2 = 0$	$k_1 = 1$ $k_2 = 1$	$k_1 = 1$ $k_2 = 2$	$k_1 = 2$ $k_2 = 1$	$k_1 = 2$ $k_2 = 2$
s	s	s	1						
s	s	p_0				1/9			
s	p_0	s			1/3				
p_0	s	s		1/3					
s	s	$p_{\pm1}$				1/9			
s	$p_{\pm1}$	s			1/3				
$p_{\pm1}$	s	s		1/3					
s	$p_{\pm1}$	p_0						1/25	
p_0	s	$p_{\pm1}$					1/25		
$p_{\pm1}$	p_0	s				1/15			
s	p_0	$p_{\pm1}$						1/25	
p_0	$p_{\pm1}$	s				1/15			
$p_{\pm1}$	s	p_0					1/25		
p_0	p_{+1}	p_{-1}							18/875
p_{+1}	p_0	p_{-1}							18/875
p_{-1}	p_0	p_{+1}							18/875
p_0	p_{-1}	p_{+1}							18/875
p_{+1}	p_{-1}	p_0							18/875
p_{-1}	p_{+1}	p_0							18/875

l'indice k ne prenant que quelques valeurs résultant des combinaisons possibles des indices k_1 et k_2 ($k = k_1 + k_2$).

Les intégrales radiales $I^k(n_\alpha l_\alpha ; n_\beta l_\beta ; n_\gamma l_\gamma)$ se calculent numériquement comme les $G^k(n_\alpha l_\alpha ; n_\beta l_\beta ; n_\gamma l_\gamma)$ et $H^k(n_\alpha l_\alpha, n_\beta l_\beta ; n_\gamma l_\gamma)$.

Nous donnons (tableau VIII) les valeurs des coefficients $B_k(l_\alpha m_{l_\alpha} ; l_\beta m_{l_\beta} ; l_\gamma m_{l_\gamma})$, $C_k(l_\alpha m_{l_\alpha} ; l_\beta m_{l_\beta} ; l_\gamma m_{l_\gamma})$, $D_k(l_\alpha m_{l_\alpha} ; l_\beta m_{l_\beta} ; l_\gamma m_{l_\gamma})$ pour les intégrales ne mettant en jeu que des fonctions monoélectroniques ns, $n's$, $n'p$.

4. Calcul des intégrales J_{xyzw}. — Nous rappelons que xyzw représente une permutation (parmi les 24) des indices $\alpha\beta\gamma\delta$. A un groupe $\alpha\beta\gamma\delta$ correspondent 24 intégrales J_{xyzw} seulement si les fonctions monoélectroniques ψ_α, ψ_β, ψ_γ, ψ_δ ont le même spin. Dans le cas contraire, certaines permutations annulent l'intégrale J_{xyzw} correspondante. Etant donné que $K(1, 2, 3, 4)$ se compose de la somme des trois opérateurs $8/r_{12}\, r_{34}$, $8/r_{13}\, r_{24}$, $8/r_{14}\, r_{23}$, chaque intégrale J_{xyzw} est la somme de trois intégrales correspondant chacune à un opérateur produit de deux opérateurs biélectroniques. Pour mettre en évidence tous les types de calculs susceptibles de se présenter, il suffit d'écrire les intégrales $K1^{\delta\gamma}_{\alpha\beta}$, $L1^{\delta\beta}_{\alpha\gamma}$, $M1^{\delta\alpha}_{\beta\gamma}$, $N1^{\delta\gamma}_{\beta\alpha}$ en fonction d'intégrales déjà étudiées. En effet, à titre d'exemple, nous remarquons que $K1^{\delta\gamma}_{\alpha\beta}\ (1/r_{12}\, r_{34})$ se calcule de la même manière que $K2^{\gamma\beta}_{\alpha\delta}\,(1/r_{13}\, r_{24})$ ou $K4^{\gamma\delta}_{\beta\alpha}\,(1/r_{12}\, r_{34})$. En outre,

$$K1^{\delta\gamma}_{\alpha\beta} = K1^{\delta\gamma}_{\alpha\beta}\,(1/r_{12}\, r_{34}) + 2\ K1^{\delta\gamma}_{\alpha\beta}\,(1/r_{13}\, r_{24})\ ,$$

puisque les fonctions monoélectroniques utilisées ont des parties radiales réelles et que nous avons déjà démontré que $S(\alpha, \beta, \gamma) = S(\alpha, \gamma, \beta)$.

Donc,

$$K1^{\delta\gamma}_{\alpha\beta} = J_{\alpha\beta}\ K_{\gamma\delta} + 2\ S(\alpha, \gamma, \delta)\ S(\beta, \delta, \gamma)\ .$$

En nous reportant aux notations choisies précédemment et aux conditions d'existence de telles intégrales, on écrit aisément

$$L1^{\delta\beta}_{\alpha\gamma} = S(\alpha, \beta, \gamma)\ (\gamma\delta\ |1/r_{12}|\ \delta\beta) + S(\alpha, \gamma, \delta)\ (\beta\delta\ |1/r_{12}|\ \gamma\beta) + \\ + S(\alpha, \delta, \beta)\ (\beta\gamma\ |1/r_{12}|\ \gamma\delta)\ ,$$

$$M1^{\delta\alpha}_{\beta\gamma} = (\alpha\beta\ |1/r_{12}|\ \beta\gamma)\ (\gamma\delta\ |1/r_{12}|\ \delta\alpha) + (\alpha\gamma\ |1/r_{12}|\ \beta\delta)\ (\beta\delta\ |1/r_{12}|\ \gamma\alpha) + \\ + (\alpha\delta\ |1/r_{12}|\ \beta\alpha)\ (\beta\gamma\ |1/r_{12}|\ \gamma\delta)\ ,$$

$$N1^{\delta\gamma}_{\beta\alpha} = K_{\alpha\beta}\ K_{\gamma\delta} + \left(\alpha\gamma\left|\frac{1}{r_{12}}\right|\beta\delta\right)\left(\beta\delta\left|\frac{1}{r_{12}}\right|\alpha\gamma\right) + \left(\alpha\delta\left|\frac{1}{r_{12}}\right|\beta\gamma\right)\left(\beta\gamma\left|\frac{1}{r_{12}}\right|\alpha\delta\right).$$

Nous ne détaillerons pas plus le calcul des intégrales J_{xyzw} car beaucoup de ces intégrales $S(\alpha, \beta, \gamma)$, ..., (ij $|1/r_{12}|$ rt) sont nulles lorsqu'on étudie une configuration électronique précise, par suite de l'orthogonalité des fonctions de spins différents ou de la non-réalisation des conditions d'existence déjà mentionnées. Il faut examiner chaque cas en particulier.

4. **Expressions de I_2 dans l'état fondamental des atomes Li, Be, B et de certains de leurs ions.** — Nous rappelons que, dans le cas où la fonction d'onde Φ est antisymétrisée, $I_2 = I_2(\Phi$ non antisymétrisée$) + E$, avec $E = I'_{22} + I'_{23} + I'_{24}$, I'_{22}, I'_{23}, I'_{24} étant respectivement les contributions des opérateurs bi-, tri-, quadri-électroniques à l'expression qui met en évidence l'échange des électrons. Le terme

I_2, à partir d'une fonction d'onde Φ non antisymétrisée, ayant été précisé pour les atomes Li, Be, B et leurs ions dans le chapitre précédent, nous n'expliciterons ici que les termes E correspondants. Dans le cas des configurations déjà étudiées à partir de fonctions non antisymétrisées, nous devons donc considérer l'existence de toutes les intégrales mises en évidence au paragraphe III.3, à partir de toutes les combinaisons possibles $\alpha\beta$, $\alpha\beta\gamma$, $\alpha\beta\gamma\delta$ suivant qu'il s'agit d'exprimer I'_{22}, I'_{23} ou I'_{24}.

Sur le plan pratique, pour écrire E correspondant à une configuration électronique déterminée, on prendra soin d'abord de mettre en évidence toutes les combinaisons $\alpha\beta$, $\alpha\beta\gamma$, $\alpha\beta\gamma\delta$ des indices α, β, γ, ..., π pris 2 à 2, 3 à 3 ou 4 à 4. Il est important d'écrire ces combinaisons $\alpha\beta$, $\alpha\gamma$, $\alpha\delta$, $\beta\gamma$, ..., $\alpha\beta\gamma$, $\beta\gamma\delta$, $\gamma\delta\varepsilon$, ..., $\alpha\beta\gamma\delta$, $\alpha\gamma\delta\varepsilon$, ..., en respectant l'ordre des indices imposé par la définition de la configuration, puisqu'on a désigné les opérateurs bi-, tri-, quadriélectroniques de H^2 par g(i, j) avec i < j , h(i, j, k) avec i < j < k , K(i, j, k, l) avec i < j < k < l .

1. Systèmes à trois électrons (Li, Be^+). —

$$\Phi = (1/\sqrt{6})\ \text{dét}\ |1s(1)\ \alpha(1)\ 1s(2)\ \beta(2)\ 2s(3)\ \alpha(3)| .$$

De même qu'il n'existait pas de contribution I_{24} à I_2 au chapitre précédent il n'y aura pas de contribution I'_{24} à E.

a) Le calcul de I'_{22} s'effectuant à partir des couples $\alpha\beta$ de fonctions monoélectroniques ayant même fonction de spin, une seule intégrale $K'_{1s,2s}$ est à envisager.

b) Dans le calcul de I'_{23}, une seule intégrale $K2_{\gamma\beta\alpha}$ intervient, celle qui met en jeu l'échange des électrons 1 et 3 de même spin dans le seul ensemble de trois fonctions monoélectroniques à considérer : $1s(1)\ \alpha(1)\ 1s(2)\ \beta(2)\ 2s(3)\ \alpha(3)$.

$$I'_{23} = -\,K2_{2s,1s,1s} .$$

Donc,

$$\begin{aligned} E = -\,K'_{1s,2s} - K2_{2s,1s,1s} = &-2\,(1s\,|\Delta|\,2s)^2 - 4\,Z\left[2\,A(1s,2s)\,(1s\,|\Delta|\,2s)\right] - \\ &-8\,Z^2\left[A(1s,2s)\right]^2 - 4\,(1s,2s\,|1/r_{12}^2|\,2s,1s) + 4\left\{E^0(1s,2s) + E^0(2s,1s) + \right. \\ &\left. + 2\,Z\left[C^0(1s,2s) + C^0(2s,1s)\right]\right\} + 4\left\{\left[2\,Z\,A(1s) + (1s\,|\Delta|\,1s)\right]G^0(1s,2s) + \right. \\ &\left. + 2\left[2\,Z\,A(1s,2s) + (1s\,|\Delta|\,2s)\right]T^0(1s,1s,2s)\right\} - \\ &-8\left[G^0(1s,1s,2s) + 2\,H^0(1s,1s,2s)\right]. \end{aligned}$$

2. Systèmes à quatre électrons (Be, B^+). —

$$\Phi = (1/\sqrt{24})\ \text{dét}\ |1s(1)\ \alpha(1)\ 1s(2)\ \beta(2)\ 2s(3)\ \alpha(3)\ 2s(4)\ \beta(4)| .$$

a) *Détermination de* I'_{22}. Deux couples de fonctions monoélectroniques $\alpha\beta$ ont même fonction de spin : $1s(1)\ \alpha(1)\ 2s(2)\ \alpha(2)$ et $1s(1)\ \beta(1)\ 2s(2)\ \beta(2)$. Donc

$$I'_{22} = -\,2\,K'_{1s,2s} .$$

b) *Détermination de* I'_{23}. Elle s'effectue à partir des $C_4^3 = 4$ ensembles $\alpha\beta\gamma$ suivants :

$$(25)\qquad \left\{\begin{array}{ll} \text{(a)} & 1s(1)\ \alpha(1)\ 1s(2)\ \beta(2)\ 2s(3)\ \alpha(3)\ , \\ \text{(b)} & 1s(1)\ \alpha(1)\ 1s(2)\ \beta(2)\ 2s(3)\ \beta(3)\ , \\ \text{(c)} & 1s(1)\ \alpha(1)\ 2s(2)\ \alpha(2)\ 2s(3)\ \beta(3)\ , \\ \text{(d)} & 1s(1)\ \beta(1)\ 2s(2)\ \alpha(2)\ 2s(3)\ \beta(3)\ . \end{array}\right.$$

L'ensemble (25a) donne à I'_{23} la contribution $-K2_{2s,1s,1s}$ écrite précédemment pour les systèmes à trois électrons. L'ensemble (25b) apporte la contribution $-K1_{\alpha\gamma\beta}$ telle que $K1(b) = K2(a)$.

Puisque les fonctions ψ_α et ψ_β de l'ensemble (25b) ont même fonction de spin, ce dernier donne à I'_{23} la contribution $-K3_{\beta\alpha\gamma}$, telle que

$$K3(c) = -4\left\{\left[2\,Z\,A(2s) + (2s\,|\Delta|\,2s)\right]G^0(1s,2s) + 2\left[2\,Z\,A(1s,2s) + (1s\,|\Delta|\,2s)\right]T^0(2s,1s,2s)\right\} + 8\left[G^0(2s,1s,2s) + 2\,H^0(2s,1s,2s)\right],$$

tandis que l'ensemble (25d) fournit la contribution $-K2$ telle que $K2(d) = K3(c)$. Donc, $I'_{23} = -2\,K2(a) - 2\,K3(c) = -2\,K2_{2s,1s,1s} - 2\,K3_{2s,1s,2s}$.

c) Détermination de I'_{24}. $I'_{24} = \sum_{(\alpha\beta\gamma\delta)} \sum_{P} (-1)^P J_{xyzw}$ $(xyzw \neq \alpha\beta\gamma\delta)$ se détermine à partir d'un seul ensemble de quatre fonctions monoélectroniques

$$1s(1)\,\alpha(1)\;1s(2)\,\beta(2)\;2s(3)\,\alpha(3)\;2s(4)\,\beta(4).$$

Ces quatre fonctions n'ayant pas le même spin, I'_{24} ne comporte pas 24 intégrales. Parmi les 6 intégrales K possibles, seules ne seront pas nulles celles qui font porter l'échange de deux électrons sur deux fonctions de même spin, c'est-à-dire les intégrales $K2^{\gamma\beta}_{\alpha\delta}$ et $K5^{\alpha\delta}_{\gamma\beta}$. On montre aisément que

$$K2^{\gamma\beta}_{\alpha\delta} = K5^{\alpha\delta}_{\gamma\beta} = 2\,T^0(1s,1s,2s)\,T^0(2s,2s,1s) + F^0(1s,2s)\,G^0(1s,2s).$$

I'_{24} ne comporte ni intégrales L ni intégrales M, car il ne peut y avoir de permutations concernant 3 ou 4 électrons de même spin. Par contre, l'intégrale $N2^{\alpha\beta}_{\gamma\delta}$ est à considérer : $N2^{1s,1s}_{2s,2s} = 3\left[G^0(1s,2s)\right]^2$. En définitive,

$$\begin{aligned}E(4\text{ électrons}) = {} & -4\,(1s\,|\Delta|\,1s)^2 - 4\,Z\left[4\,A(1s,2s)\,(1s\,|\Delta|\,2s)\right] - \\ & -16\,Z^2\left[A(1s,2s)\right]^2 - 8\,(1s,2s\,|1/r_{12}^2|\,2s,1s) + 8\left\{E^0(1s,2s) + E^0(2s,1s) + \right. \\ & \left. + 2\,Z\left[C^0(1s,2s) + C^0(2s,1s)\right]\right\} + 8\left\{\left[2\,Z\,A(1s) + (1s\,|\Delta|\,1s)\right]G^0(1s,2s) + \right. \\ & + \left[2\,Z\,A(1s,2s) + (1s\,|\Delta|\,2s)\right]2\,T^0(1s,1s,2s) + \left[2\,Z\,A(2s) + \right. \\ & \left. + (2s\,|\Delta|\,2s)\right]G^0(1s,2s) + 2\left[2\,Z\,A(1s,2s) + (1s\,|\Delta|\,2s)\right]T^0(2s,1s,2s) - \\ & -16\left[G^0(1s,1s,2s) + 2\,H^0(1s,1s,2s) + G^0(2s,1s,2s) + 2\,H^0(2s,1s,2s)\right] + \\ & + 8\left\{3\left[G^0(1s,2s)\right]^2 - 2\left[2\,T^0(1s,1s,2s)\,T^0(2s,2s,1s) + F^0(1s,2s)\,G^0(1s,2s)\right]\right\}.\end{aligned}$$

3. Systèmes à cinq électrons (B, C^+). —

$$\Phi = (1/\sqrt{5!})\ \text{dét}\ |1s(1)\,\alpha(1)\;1s(2)\,\beta(2)\;2s(3)\,\alpha(3)\;2s(4)\,\beta(4)\;2p_0(5)\,\alpha(5)|\,.$$

a) Parmi les $C_5^2 = 10$ couples $\alpha\beta$ de fonctions monoélectroniques, 4 seulement correspondent à des fonctions de même spin et donnent une contribution à la valeur de I'_{22}. Nous n'en expliciterons que deux, les deux autres ayant été écrites lors du calcul de I'_{22} pour les systèmes à quatre électrons.

$$I'_{22}(5\text{ électrons}) = I'_{22}(4\text{ électrons}) - K'(a) - K'(b) = -2\,K'_{1s,2s} - K'_{1s,2p} - K'_{2s,2p},$$

$$(26)\qquad \begin{cases}(a) & 1s(1)\,\alpha(1)\,2p_0(2)\,\alpha(2)\,,\\ (b) & 2s(1)\,\alpha(1)\,2p_0(2)\,\alpha(2)\,.\end{cases}$$

b) De même la détermination de I'_{23} s'effectue à partir de $C_5^3 = 10$ combinaisons $\alpha\beta\gamma$, dont 4 ont permis le calcul de $I'_{23}(4\text{ électrons})$. Donc,

$$\begin{aligned}I'_{23}(5\text{ électrons}) = {} & I'_{23}(4\text{ électrons}) - K2(a) - K1(b) - K2(b) - K3(b) + \\ & + L1(b) + L2(b) - K2(c) - K1(d) - K3(e) - K2(f)\,.\end{aligned}$$

$$(27)\qquad \begin{cases} \text{(a)} & 1s(1)\,\alpha(1)\,1s(2)\,\beta(2)\,2p_0(3)\,\alpha(3)\,, \\ \text{(b)} & 1s(1)\,\alpha(1)\,2s(2)\,\alpha(2)\,2p_0(3)\,\alpha(3)\,, \\ \text{(c)} & 1s(1)\,\alpha(1)\,2s(2)\,\beta(2)\,2p_0(3)\,\alpha(3)\,, \\ \text{(d)} & 1s(1)\,\beta(1)\,2s(2)\,\alpha(2)\,2p_0(3)\,\alpha(3)\,, \\ \text{(e)} & 1s(1)\,\beta(1)\,2s(2)\,\beta(2)\,2p_0(3)\,\alpha(3)\,, \\ \text{(f)} & 2s(1)\,\alpha(1)\,2s(2)\,\beta(2)\,2p_0(3)\,\alpha(3)\,. \end{cases}$$

c) La détermination de I'_{24} s'effectue à partir de $C_5^4 = 5$ combinaisons $\alpha\beta\gamma\delta$, dont l'une est à la base de la détermination de I'_{24}(4 électrons). Donc,

$$I'_{24}(5\text{ électrons}) = I'_{24}(4\text{ électrons}) + i(\text{a}) + i(\text{b}) + i(\text{c}) + i(\text{d})\,.$$

$$(28)\qquad \begin{cases} \text{(a)} & 1s(1)\,\alpha(1)\,1s(2)\,\beta(2)\,2s(3)\,\alpha(3)\,2p_0(4)\,\alpha(4)\,, \\ \text{(b)} & 1s(1)\,\alpha(1)\,1s(2)\,\beta(2)\,2s(3)\,\beta(3)\,2p_0(4)\,\alpha(4)\,, \\ \text{(c)} & 1s(1)\,\alpha(1)\,2s(2)\,\alpha(2)\,2s(3)\,\beta(3)\,2p_0(4)\,\alpha(4)\,, \\ \text{(d)} & 1s(1)\,\beta(1)\,2s(2)\,\alpha(2)\,2s(3)\,\beta(3)\,2p_0(4)\,\alpha(4)\,. \end{cases}$$

$$i(\text{a}) = -K1_{\alpha\beta}^{\delta\gamma} - K5_{\gamma\beta}^{\alpha\delta} - K6_{\delta\beta}^{\gamma\alpha} + L6_{\gamma\beta}^{\delta\alpha} + L8_{\delta\beta}^{\alpha\gamma}\,,$$

$$i(\text{c}) = -K2_{\alpha\delta}^{\gamma\beta} - K4_{\beta\alpha}^{\gamma\delta} - K6_{\delta\beta}^{\gamma\alpha} + L4_{\beta\delta}^{\gamma\alpha} + L7_{\delta\alpha}^{\gamma\beta}\,,$$

$$i(\text{b}) = -K3_{\alpha\gamma}^{\beta\delta} - K6_{\delta\beta}^{\gamma\alpha} + N3_{\delta\gamma}^{\beta\alpha}\,,\quad i(\text{d}) = -K2_{\alpha\delta}^{\gamma\beta} - K5_{\gamma\beta}^{\alpha\delta} + N2_{\gamma\delta}^{\alpha\beta}\,.$$

Nous n'explicitons ici, à titre d'exemple, qu'une de ces expressions :

$$\begin{aligned} i(\text{b}) = &-8\left[F^0(1s,2p)\,G^0(1s,2s) + 2\,T^0(1s,1s,2s)\,T^0(2p,1s,2s) + \right. \\ &\left. + \tfrac{1}{3}\,F^0(1s,2s)\,G^1(1s,2p)\right] + \tfrac{8}{3}\,G^1(1s,2p)\,G^0(1s,2s)\,. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E(5\text{ électrons}) = &-4\,(1s\,|\Delta|\,2s)^2 - 4\,Z\left[4\,A(1s,2s)\,(1s\,|\Delta|\,2s)\right] - \\ &-16\,Z^2\left[A(1s,2s)\right]^2 - 8\,(1s,2s\,|1/r_{12}^2|\,2s,1s) - 4\,(1s,2p\,|1/r_{12}^2|\,2p,1s) - \\ &-4\,(2s,2p\,|1/r_{12}^2|\,2p,2s) + 4\left\{2\,E^0(1s,2s) + 2\,E^0(2s,1s) + \tfrac{1}{3}\left[E^1(1s,2p) + \right.\right. \\ &\left.\left. + E^1(2p,1s) + E^1(2s,2p) + E^1(2p,2s)\right] + 2\,Z\left[4\,C^0(1s,2s) + \tfrac{2}{3}\left(C^1(1s,2p) + \right.\right.\right. \\ &\left.\left.\left. + C^1(2s,2p)\right)\right]\right\} + 4\left\{V(1s)\left[2\,G^0(1s,2s) + \tfrac{1}{3}\,G^1(1s,2p) + \tfrac{2}{3}\,G^1(2s,2p)\right] + \right. \\ &+ V(2s)\left[2\,G^0(1s,2s) + \tfrac{2}{3}\,G^1(1s,2p) + \tfrac{1}{3}\,G^1(2s,2p)\right] + V(2p)\,2\,G^0(1s,2s) + \\ &\left. + V(1s,2s)\left[4\,T^0(1s,1s,2s) + 4\,T^0(2s,1s,2s) + 4\,T^0(2p,1s,2s)\right]\right\} - \\ &-8\left[2\,G^0(1s,1s,2s) + 4\,H^0(1s,1s,2s) + 2\,G^0(2s,1s,2s) + 4\,H^0(2s,1s,2s) + \right. \\ &+ \tfrac{1}{9}\,G^2(1s,1s,2p) + \tfrac{2}{3}\,H^1(1s,1s,2p) + \tfrac{2}{9}\,G^2(2s,1s,2p) + \tfrac{4}{3}\,H^1(2s,1s,2p) + \\ &+ \tfrac{2}{9}\,G^2(1s,2s,2p) + \tfrac{4}{3}\,H^1(1s,2s,2p) + 2\,G^0(2p,1s,2s) + 4\,H^0(2p,1s,2s) + \\ &+ \tfrac{1}{9}\,G^2(2s,2s,2p) + \tfrac{2}{3}\,H^1(2s,2s,2p) - \tfrac{1}{9}\,I^2(1s,2s,2p) - \tfrac{1}{3}\,I^1(2s,2p,1s) - \\ &- \tfrac{1}{3}\,I^1(2p,1s,2s) - \tfrac{1}{3}\,I^1(1s,2p,2s) - \tfrac{1}{9}\,I^2(2s,1s,2p) - \tfrac{1}{3}\,I^1(2p,2s,1s)\left.\right] - \\ &-4\left\{V(1s,2s)\left[(2s,2p\,|1/r_{12}|\,2p,1s) + (1s,2p\,|1/r_{12}|\,2p,2s)\right]\right\} + \\ &+ 8\left\{3\left[G^0(1s,2s)\right]^2 - 2\left[2\,T^0(1s,1s,2s)\,T^0(2s,2s,1s) + F^0(1s,2s)\,G^0(1s,2s)\right] - \right. \\ &-\left[\tfrac{1}{3}\,F^0(1s,1s)\,G^1(2s,2p) + 2\,G^0(1s,2s)\left[F^0(1s,2p) + F^0(2s,2p)\right] + \right. \\ &+ \tfrac{2}{3}\,F^0(1s,2s)\left[G^1(1s,2p) + G^1(2s,2p)\right] + \tfrac{1}{3}\,F^0(2s,2s)\,G^1(1s,2p) + \\ &+ 4\,T^0(2p,1s,2s)\left[T^0(1s,1s,2s) + T^0(2s,1s,2s)\right]\left.\right] + \left[(2s,2p\,|1/r_{12}|\,2p,1s) + \right. \\ &\left.\left. + (1s,2p\,|1/r_{12}|\,2p,2s)\right]\left[T^0(1s,1s,2s) + T^0(2s,1s,2s)\right] + \right. \\ &\left.\left. + \tfrac{1}{3}\,G^0(1s,2s)\left[G^1(1s,2p) + G^1(2s,2p)\right]\right\}. \end{aligned}$$

en posant

$$V(1s) = 2\,Z\,A(1s) + (1s\,|\Delta|\,1s)\,, \quad V(1s, 2s) = 2\,Z\,A(1s, 2s) + (1s\,|\Delta|\,2s)\,.$$

5. **Résultats numériques.** — Nous résumons dans le tableau IX les valeurs de I_1 et $-\sqrt{I_2}$, calculées à partir de fonctions de Morse. $I_1(\Phi.\mathrm{A})$, $I_2(\Phi.\mathrm{A})$ désignent les valeurs de I_1 et I_2 calculées à partir d'une fonction Φ antisymétrisée, tandis que $I_1(\Phi.\mathrm{nA})$ et $I_2(\Phi.\mathrm{nA})$ représentent les valeurs trouvées pour une fonction Φ réduite à la diagonale principale du déterminant précédent. On rappelle que

$$I_2(\Phi.\mathrm{A}) = I_2(\Phi.\mathrm{nA}) + E\,.$$

Tableau IX

	Li	Be	B^+	B	C^+
$I_1(\Phi.\mathrm{nA})$	— 14,817	— 29,035	— 48,312	— 48,664	— 74,014
$-\sqrt{I_2}(\Phi.\mathrm{nA})$	— 15,131	— 29,363	— 48,656	— 48,992	— 74,473
$I_1(\Phi.\mathrm{A})$	— 14,838	— 29,119	— 48,456	— 49,005	— 74,532
$-\sqrt{I_2}(\Phi.\mathrm{A})$	— 15,145	— 29,425	— 48,790	— 49,31	— 74,85
$E_0(\mathrm{exp})$	— 14,96	— 29,338	— 48,708	— 49,318	— 74,885
$I_2 - I_1^2$	9,204 8	17,914 4	32,480 2	29,986 1	47,503 5
$E_0 + \sqrt{I_2}$	0,185	0,087	0,082	< 0	< 0
$I_1 - E_0$	0,122	0,219	0,252	0,313	0,353
$p_0(\Phi.\mathrm{A}) \leqq$	0,998	0,997	0,998	0,996	0,997
$p_0(\Phi.\mathrm{A}) \geqq$	0,568	0,692	0,795	(2)	0,783

Les valeurs de I_1 et $-\sqrt{I_2}$ sont exprimées en unité W_H.

Conclusion. — De ces résultats nous déduisons que nous obtenons encore l'accord avec la théorie pour les systèmes à 2, 3, 4 électrons décrits par une fonction d'onde antisymétrisée à partir d'orbitales s, tandis que pour l'atome de bore et l'ion C^+, $-\sqrt{I_2}$, bien que plus proche de la valeur expérimentale qu'au chapitre précédent, ne vérifie pas $E_0 \geqq -\sqrt{I_2}$. En comparant ces derniers résultats numériques à ceux proposés dans le tableau VI, nous remarquons que l'antisymétrisation des fonctions d'onde entraîne, pour chaque système étudié, une diminution des valeurs absolues des écarts $E_0 + \sqrt{I_2}$, $I_1 - E_0$, $I_2 - I_1^2$, en même temps qu'une augmentation des limites supérieure et inférieure du poids p_0. Le calcul de I_2 confirme donc le fait que les fonctions d'onde utilisées dans ce chapitre décrivent mieux l'état fondamental qu'un simple produit de fonctions monoélectroniques puisque, pour les systèmes à 2, 3, 4 électrons, elles permettent de diminuer l'intervalle $(I_1, -\sqrt{I_2})$ compris entre les limites inférieure et supérieure. Cependant, à partir de la configuration de l'état fondamental d'un système à

(2) Valeur de E_1 non connue.

5 électrons introduisant une fonction $2p$ en plus de fonctions s, nous n'obtenons pas une limite inférieure valable ; il faut en conclure que, bien que les limites de p_0 soient peu différentes de celles trouvées pour les systèmes comportant moins de 5 électrons, la seule configuration de l'état fondamental ne suffit pas, dans ce cas, pour obtenir une bonne représentation de la fonction d'onde exacte. C'est pourquoi, dans le chapitre suivant, nous reprendrons le calcul de l'intégrale I_2 relative à l'atome de bore, à partir d'une fonction d'onde introduisant plusieurs configurations, suggérée à propos du calcul de I_1 par certains auteurs [31], dans le but de tenir compte d'un phénomène de « dégénérescence orbitale » présentée par les orbitales $2s$ et $2p$.

IV. Application de la méthode d'interaction de configurations à la détermination d'une limite inférieure du niveau fondamental

1. **Principe de la méthode d'interaction de configurations.** — La fonction d'onde d'un système atomique devant être antisymétrique par rapport à la permutation des électrons, la solution exacte de l'équation de Schrödinger peut toujours être développée en série infinie de déterminants : $\psi = \sum_{r=0}^{\infty} a_r \Theta_r$. Les Θ_r sont les déterminants à $2n$ (ou $2n+1$) lignes et $2n$ (ou $2n+1$) colonnes qu'on peut former en considérant tous les arrangements possibles, compte tenu du spin, des $2n$ (ou $2n+1$) électrons entre les différents éléments d'une suite complète d'orbitales atomiques $\psi_1, \psi_2, \ldots, \psi_n, \psi_{n+1}, \ldots, \psi_\infty$; chacune d'elles peut être occupée, soit par deux électrons de spins opposés, soit par un seul électron de spin α ou β. Les déterminants Θ_r correspondent aux différentes configurations possibles du système. Les calculs du chapitre précédent ont été effectués à partir d'une fonction d'onde sous forme d'un déterminant unique, qu'on peut considérer comme le premier terme de la série infinie. Par rapport à la fonction $\psi = \Theta_0$, les autres déterminants Θ_r décrivent les différents états dont se composent les configurations excitées, déduites de la configuration de l'état fondamental en remplaçant certaines orbitales atomiques par d'autres orbitales de la suite complète. Pratiquement, on ne peut espérer construire effectivement une fonction d'onde de départ à partir d'une suite infinie d'orbitales atomiques et on se contente d'améliorer la fonction d'onde en la prenant sous forme d'une combinaison linéaire finie :

$$\Phi = \sum_{r=0}^{r_0} a_r \Theta_r .$$

On obtient les termes de cette combinaison linéaire en complétant la suite des orbitales $\psi_1, \psi_2, \ldots, \psi_n$ (qui composent la première configuration) par un nombre limité d'orbitales $\psi_{n+1}, \ldots, \psi_r$ choisi suivant certains critères physiques. C'est le principe de base classique de la méthode d'interaction de configurations qu'on utilise dans le but d'améliorer la valeur de l'énergie de l'état fondamental. D'après la méthode de variation, les coefficients a_r du développement de Φ doivent être choisis de manière que l'énergie E qu'il fournit soit minimum. Avant d'appliquer cette méthode à l'encadrement entre une limite inférieure et une limite supérieure

du niveau fondamental de l'atome de bore, nous rappellerons certaines conditions concernant le choix des configurations, la plus générale étant que l'hamiltonien ne peut avoir de composantes matricielles non diagonales (c'est-à-dire d'éléments H_{rs} non nuls) entre configurations correspondant à différentes fonctions de base des représentations irréductibles auxquelles appartiennent les groupes d'opérateurs qui commutent avec l'hamiltonien. Sur le plan pratique, cela entraîne les restrictions suivantes, du fait que l'hamiltonien commute avec les opérateurs L^2, S^2, L_z, S_z et l'opérateur G dit de parité, les valeurs propres étant respectivement $L(L+1)$, $S(S+1)$, M_L, M_S et $\sum_i (-1)^{l_i}$; L, S, M_L, M_S sont les nombres quantiques de l'atome tout entier et l_i le nombre quantique azimuthal du i^{me} électron.

a) $\sum_i (-1)^{l_i}$ définissant la parité d'une configuration [configuration paire ou impaire suivant que $\sum_i (-1)^{l_i}$ est un nombre pair ou impair], il n'y a pas d'interaction de configurations (pas d'éléments de matrice H_{rs} non nuls) entre des fonctions de parité différente.

b) Il n'y a pas d'interaction de configurations entre fonctions Θ ne possédant pas les mêmes propriétés de symétrie, c'est-à-dire correspondant à des L, S, M_L, M_S différents.

2. **Application de la méthode d'interaction de configurations à la détermination des intégrales** $I_1 = \int \Phi^* H \Phi \, d\tau$ **et** $I_2 = \int \Phi^* H^2 \Phi \, d\tau$. — *1. Choix de la fonction d'onde approchée* Φ. — Notre but, en utilisant la méthode d'interaction de configurations pour la détermination de la limite inférieure de l'énergie de l'état fondamental d'un système atomique, est de nous rendre compte dans quelle mesure l'amélioration de la fonction d'onde Φ et de la limite supérieure I_1 calculée habituellement modifie la valeur de I_2. En vue du choix d'une fonction d'onde totale Φ, nous devons considérer, outre la configuration A de l'état fondamental, les configurations excitées B, C, D, ... de même parité que A ; dans l'approximation du couplage LS, A_i, B_i, C_i, ... désignant le terme $^{2S_i+1}L_i$ dans chacune des configurations envisagées, nous utiliserons la méthode d'interaction de configurations à partir de la fonction $\Phi(^{2S_i+1}L_i)$, combinaison linéaire des fonctions Φ_{A_i}, Φ_{B_i}, Φ_{C_i}, ... susceptibles de décrire le terme $^{2S_i+1}L_i$.

La fonction d'onde totale $\Phi(^{2S_i+1}L_i)$ devant être fonction propre des opérateurs L^2, S^2, L_z, S_z, chacune des fonctions Φ_{A_i}, Φ_{B_i}, Φ_{C_i}, ... doit être fonction propre de ces opérateurs. Nous devons donc écrire ces dernières sous forme de combinaisons linéaires de déterminants de Slater $\Theta(M_{L_i} M_{S_i})$, eux-mêmes fonctions propres des opérateurs L_z et S_z. La fonction $\Phi(^{2S_i+1}L_i)$ s'écrivant finalement sous forme d'une combinaison linéaire des fonctions de base Θ, l'application de la méthode d'interaction de configurations au calcul des intégrales I_1 et I_2 pose donc le problème de la détermination des éléments de matrice H_{rs} et H^2_{rs} :

$$H_{rs} = \int \Theta_r^* H \Theta_s \, d\tau , \quad H^2_{rs} = \int \Theta_r^* H^2 \Theta_s \, d\tau .$$

Le calcul des éléments de matrice diagonaux H_{rr} et H^2_{rr} se ramène à celui des intégrales I_1 et I_2 associées à une fonction d'onde Φ du type déterminant unique

(donc aux calculs du chapitre précédent). La méthode d'interaction de configurations nécessite donc essentiellement l'évaluation d'intégrales portant sur des déterminants de Slater distincts, éléments non diagonaux d'opérateurs mono-biélectroniques pour le calcul de I_1 et d'opérateurs mono-, bi-, tri- et quadriélectroniques pour le calcul de I_2. Nous savons qu'il suffit de combiner la diagonale principale de Θ_r^* avec toutes les permutations contenues dans Θ_s, à condition de supprimer les deux facteurs de normalisation. Nous posons donc

$$H_{rs} = I_1^1(rs) + I_1^2(rs)\,, \quad H_{rs}^2 = I_2^1(rs) + I_2^2(rs) + I_2^3(rs) + I_2^4(rs)\,.$$

2. Contribution à l'intégrale H_{rs}^2 des opérateurs mono- et biélectroniques. — Le calcul des H_{rs} est classique (se reporter, par exemple, à [36]). En remplaçant dans les formules finales l'opérateur $\sum_{i=1}^{n} H(i)$ par $\sum_{i=1}^{n} H^2(i)$ et $\sum_{(i,j)} H(ij)$ par $\sum_{(i,j)} H^2(ij)$, on obtient les expressions de $I_2^1(rs)$ et $I_2^2(rs)$. Nous rappellerons donc :

a) $I_1^1(rs)$ et $I_2^1(rs)$ ne sont différents de 0 que si les deux fonctions Θ_r et Θ_s ne diffèrent pas de plus d'une orbitale (notation : ψ_ν^* dans Θ_r^* $\psi_{\nu'}$ dans Θ_s)., Dans cette hypothèse, $I_2^1(rs) = (-1)^q\, I_2^{\nu,\nu'}$, avec $I_2^{\nu,\nu'} = \int \psi_\nu^*(i)\ H^2(i)\psi_{\nu'}(i)\ d\tau_i$, q désignant le nombre de permutations qu'il faut effectuer dans la diagonale de Θ_s pour assurer la coïncidence des spinorbitales de part et d'autre de l'opérateur $H^2(i)$, pour les électrons autres que i.

b) $I_1^2(rs)$ et $I_2^2(rs)$ ne sont différents de 0 que si les deux fonctions Θ_r et Θ_s ne diffèrent pas de plus de deux spinorbitales.

1° Θ_r *et* Θ_s *diffèrent par deux spinorbitales* (notations : ψ_μ et ψ_ν dans Θ_r et $\psi_{\mu'}$, $\psi_{\nu'}$ dans Θ_s ; q est le nombre de permutations nécessaires pour obtenir la coïncidence des spinorbitales pour les électrons autres que i et j et celle des spins pour i et j).

$I_2^2(rs) = (-1)^q\ (U2_{\mu\nu}^{\mu'\nu'} - U2_{\mu\nu}^{\nu'\mu'})$ si les électrons i et j ont le même spin dans la diagonale de Θ_r^*, $I_2^2(rs) = (-1)^q\ U2_{\mu\nu}^{\mu'\nu'}$ dans le cas contraire, en posant

$$U2_{\mu\nu}^{\nu'\mu'} = \int \psi_\mu^*(i)\ \psi_\nu^*(j)\ H^2(ij)\psi_{\nu'}(i)\ \psi_{\mu'}(j)\ d\tau_i\ d\tau_j\,.$$

2° Θ_r *et* Θ_s *diffèrent par une seule orbitale.* Si on suppose l'électron j affecté à l'orbitale ψ_ν^* dans la diagonale de Θ_r^* et, avec les mêmes notations que précédemment,

$$I_2^2(rs) = \sum_\mu (-1)^q\,[U2_{\mu\nu}^{\mu\nu'} - U2_{\mu\nu}^{\nu'\mu}] + \sum_\lambda (-1)^q\ U2_{\lambda\nu}^{\lambda\nu'}\,,$$

l'indice μ servant à désigner dans Θ_r et Θ_s les orbitales occupées par des électrons de même spin que l'électron j, tandis que l'indice λ désigne les orbitales occupées par des électrons de spin opposé à celui de j.

3. Contribution à l'intégrale H_{rs}^2 de l'ensemble des opérateurs triélectroniques. — On démontre aisément que cette dernière n'est différente de 0 que si Θ_r et Θ_s ne diffèrent pas de plus de trois spinorbitales. Mais nous n'étudions ici que les cas où elles ne diffèrent que d'une ou deux, du fait que la troisième possibilité (3 spinorbitales différentes) annule l'effet d'interaction entre les configurations dans l'intégrale I_1.

Premier cas. Les deux fonctions Θ_r *et* Θ_s *diffèrent par deux spinorbitales* (ψ_μ et ψ_ν dans Θ_r, $\psi_{\mu'}$ et $\psi_{\nu'}$ dans Θ_s). — On désigne par j et k les deux électrons affectés aux orbitales ψ^*_μ, ψ^*_ν. $H^2(i, j, k)$ agissant sur une permutation de Θ_s (q désignant sa parité) dans laquelle la coïncidence des spinorbitales occupées par les électrons autres que i, j, k est réalisée apporte une composante non nulle à l'intégrale totale $I_2^3(rs)$ à condition que la coïncidence des spins des électrons i, j, k soit elle-même réalisée.

a) Les deux électrons j et k n'ont pas le même spin dans la diagonale de Θ_r^* ; ψ_λ désignant l'orbitale occupée par l'électron i de même spin que j (en supposant que ψ_ν et $\psi_{\nu'}$ correspondent à la même fonction de spin), la contribution de l'opérateur $H^2(i, j, k)$ à $I_2^3(rs)$ s'écrit

$$i_2^3 = (-1)^q (U^{\lambda\mu'\nu'}_{\lambda\mu\nu} - U^{\mu'\lambda\nu'}_{\lambda\mu\nu}) , \tag{29}$$

$\psi_\varkappa$ désignant l'orbitale occupée par l'électron i de même spin que k,

$$i_2^3 = (-1)^q (U^{\varkappa\mu'\nu'}_{\varkappa\mu\nu} - U^{\nu'\mu'\varkappa}_{\varkappa\mu\nu}) , \tag{30}$$

en posant $U^{\lambda\mu'\nu'}_{\lambda\mu\nu} = \int \psi^*_\lambda(i)\, \psi^*_\mu(j)\, \psi^*_\nu(k)\, H^2(i, j, k) \psi_\lambda(i)\, \psi_{\mu'}(j)\, \psi_{\nu'}(k)\, d\tau_i\, d\tau_j\, d\tau_k$.

b) Les deux électrons j et k ont le même spin dans la diagonale de Θ_r^* ; ψ_λ désignant l'orbitale occupée par l'électron i de spin différent de celui des électrons j et k,

$$i_2^3 = (-1)^q (U^{\lambda\mu'\nu'}_{\lambda\mu\nu} - U^{\lambda\nu'\mu'}_{\lambda\mu\nu}) ; \tag{31}$$

$\psi_\varkappa$ désignant l'orbitale occupée par l'électron i de même spin que j et k,

$$i_2^3 = (-1)^q (U^{\varkappa\mu'\nu'}_{\varkappa\mu\nu} - U^{\varkappa\nu'\mu'}_{\varkappa\mu\nu} - U^{\nu'\mu'\varkappa}_{\varkappa\mu\nu} - U^{\mu'\varkappa\nu'}_{\varkappa\mu\nu} + U^{\mu'\nu'\varkappa}_{\varkappa\mu\nu} + U^{\nu'\varkappa\mu'}_{\varkappa\mu\nu}) . \tag{32}$$

On trouve des contributions analogues à celles mentionnées dans les formules (29) à (32) pour tous les opérateurs $H^2(i, j, k)$ obtenus en associant aux électrons j et k, successivement l'électron i = 1, 2, ..., n (pourvu que i soit différent de j et k). En conclusion on aura, pour l'ensemble des opérateurs $H^2(i, j, k)$,

cas *a*) $I_2^3(rs) = \sum_\lambda (-1)^q (U^{\lambda\mu'\nu'}_{\lambda\mu\nu} - U^{\mu'\lambda\nu'}_{\lambda\mu\nu}) + \sum_\varkappa (-1)^q (U^{\varkappa\mu'\nu'}_{\varkappa\mu\nu} - U^{\nu'\mu'\varkappa}_{\varkappa\mu\nu})$,

cas *b*) $I_2^3(rs) = \sum_\lambda (-1)^q (U^{\lambda\mu'\nu'}_{\lambda\mu\nu} - U^{\lambda\nu'\mu'}_{\lambda\mu\nu}) +$

$$+ \sum_\varkappa (-1)^q (U^{\varkappa\mu'\nu'}_{\varkappa\mu\nu} - U^{\varkappa\nu'\mu'}_{\varkappa\mu\nu} - U^{\nu'\mu'\varkappa}_{\varkappa\mu\nu} - U^{\mu'\varkappa\nu'}_{\varkappa\mu\nu} + U^{\mu'\nu'\varkappa}_{\varkappa\mu\nu} + U^{\nu'\varkappa\mu'}_{\varkappa\mu\nu}) .$$

Deuxième cas. Les deux fonctions Θ_r *et* Θ_s *ne diffèrent que par une spinorbitale* (ψ^*_ν dans Θ_r^* et $\psi_{\nu'}$ dans Θ_s). — On suppose l'électron k affecté à l'orbitale ψ^*_ν dans la diagonale de Θ_r^*. Les opérateurs $H^2(i, j, k)$ fournissent à $I_2^3(rs)$ une contribution différente suivant que les électrons i et j ont le même spin que k dans la diagonale de Θ_r^* ou non. $\psi_\varkappa$ et ψ_μ désignent les orbitales occupées par les électrons i et j dans la diagonale de Θ_r.

a) i et j ont le même spin que l'électron k,

$$i_2^3 = (-1)^q (U^{\varkappa\mu\nu'}_{\varkappa\mu\nu} - U^{\varkappa\nu'\mu}_{\varkappa\mu\nu} - U^{\nu'\mu\varkappa}_{\varkappa\mu\nu} - U^{\mu\varkappa\nu'}_{\varkappa\mu\nu} + U^{\mu\nu'\varkappa}_{\varkappa\mu\nu} + U^{\nu'\varkappa\mu}_{\varkappa\mu\nu}) ; \tag{33}$$

b) i et j ont le même spin, différent de celui de l'électron k,

$$i_2^3 = (-1)^q (U^{\varkappa\mu\nu'}_{\varkappa\mu\nu} - U^{\mu\varkappa\nu'}_{\varkappa\mu\nu}) ; \tag{34}$$

c) les électrons i et j n'ont pas le même spin,

$$i_2^3 = (-1)^q (U^{\varkappa\mu\nu'}_{\varkappa\mu\nu} - U^{\nu'\mu\varkappa}_{\varkappa\mu\nu}) . \tag{35}$$

A partir de ces trois cas *a*), *b*), *c*) on trouve des contributions analogues pour tout

opérateur $H^2(i, j, k)$ obtenu en associant à l'électron k successivement tous les couples d'électrons ij pris parmi les n — 1 électrons autres que k ; il suffit d'en faire la somme pour obtenir l'intégrale $I_2^3(rs)$.

4. Contribution à l'intégrale H_{rs}^2 de l'ensemble des opérateurs quadriélectroniques $\sum_{(ijkl)} H^2(ijkl)$, *soit* $I_2^4(rs)$. — Cette dernière n'est différente de 0 que si Θ_r^* et Θ_s ne diffèrent pas de plus de quatre spinorbitales.

Premier cas. Θ_r *et* Θ_s *diffèrent par deux spinorbitales* (ψ_μ^* et ψ_ν^* dans Θ_r^*, $\psi_{\mu'}$ et $\psi_{\nu'}$ dans Θ_s). — On suppose ψ_μ et $\psi_{\mu'}$ de même spin, ce qui entraîne ψ_ν et $\psi_{\nu'}$ de même spin puisque les fonctions Θ_r et Θ_s correspondent à une même multiplicité. k et l désignant les électrons affectés aux orbitales ψ_μ, ψ_ν pour un opérateur $H^2(ijkl)$, toute permutation de Θ_s assurant la coïncidence (avec celles de la diagonale de Θ_r^*) des spinorbitales occupées par les électrons autres que i, j, k, l est à envisager pourvu qu'elle assure en même temps la coïncidence des spins des électrons i, j, k, l. $\psi_\varkappa$ et ψ_λ désignent les orbitales occupées par les électrons i et j.

a) *Les électrons* k *et* l *ont le même spin.* — *a*) i et j ont le même spin que les électrons l et k. La contribution i_2^4 d'un opérateur $H^2(ijkl)$ à $I_2^4(rs)$ s'obtient à partir des 24 permutations de Θ_s qui attribuent à i, j, k, l séparément n'importe laquelle des orbitales ψ_λ, $\psi_\varkappa$, $\psi_{\mu'}$, $\psi_{\nu'}$:

$$\begin{aligned} i_2^4 = (-1)^q \big[& U_{\varkappa\lambda}^{\mu'\nu'} - (U_{\varkappa\lambda}^{\nu'\mu'} + U_{\varkappa\nu'}^{\mu'\lambda} + U_{\varkappa\mu'}^{\lambda\nu'} + U_{\lambda\varkappa}^{\mu'\nu'} + U_{\mu'\lambda}^{\varkappa\nu'} + U_{\nu'\lambda}^{\mu'\varkappa}) + \\ & + U_{\varkappa\mu'}^{\nu'\lambda} + U_{\varkappa\nu'}^{\lambda\mu'} + U_{\lambda\mu'}^{\varkappa\nu'} + U_{\lambda\nu'}^{\mu'\varkappa} + U_{\mu'\varkappa}^{\lambda\nu'} + U_{\mu'\lambda}^{\nu'\varkappa} + U_{\nu'\varkappa}^{\mu'\lambda} + U_{\nu'\lambda}^{\varkappa\mu'} + \\ & - (U_{\lambda\mu'}^{\nu'\varkappa} + U_{\lambda\nu'}^{\mu'\varkappa} + U_{\mu'\varkappa}^{\nu'\lambda} + U_{\mu'\nu'}^{\lambda\varkappa} + U_{\nu'\varkappa}^{\lambda\mu'} + U_{\nu'\mu'}^{\varkappa\lambda}) + U_{\lambda\varkappa}^{\nu'\mu'} + U_{\mu'\nu'}^{\varkappa\lambda} + U_{\nu'\mu'}^{\lambda\varkappa} \big], \end{aligned}$$

en posant

$$U_{\varkappa\lambda}^{\mu'\nu'} = \int \psi_\varkappa^*(i)\, \psi_\lambda^*(j)\, \psi_\mu^*(k)\, \psi_\nu^*(l)\, H^2(ijkl) \psi_\varkappa(i)\, \psi_\lambda(j)\, \psi_{\mu'}(k)\, \psi_{\nu'}(l)\, d\tau_i\, d\tau_j\, d\tau_k\, d\tau_l .$$

b) i et j ont le même spin, différent de celui de k et l,

$$i_2^4 = (-1)^q \big[U_{\varkappa\lambda}^{\mu'\nu'} - (U_{\varkappa\lambda}^{\nu'\mu'} + U_{\lambda\varkappa}^{\mu'\nu'}) + U_{\lambda\varkappa}^{\nu'\mu'} \big].$$

c) i et j sont de spins opposés (par exemple, i a le même spin que k et l),

$$i_2^4 = (-1)^q \big[U_{\varkappa\lambda}^{\mu'\nu'} - (U_{\varkappa\lambda}^{\nu'\mu'} + U_{\mu'\lambda}^{\varkappa\nu'} + U_{\nu'\lambda}^{\mu'\varkappa}) + U_{\mu'\lambda}^{\nu'\varkappa} + U_{\nu'\lambda}^{\varkappa\mu'} \big].$$

b) *Les électrons* k *et* l *n'ont pas le même spin.* — *a*) Les électrons i et j ont le même spin que l'électron k,

$$i_2^4 = (-1)^q \big[U_{\varkappa\lambda}^{\mu'\nu'} - (U_{\varkappa\mu'}^{\lambda\nu'} + U_{\lambda\varkappa}^{\mu'\nu'} + U_{\mu'\lambda}^{\varkappa\nu'}) + U_{\lambda\mu'}^{\varkappa\nu'} + U_{\mu'\varkappa}^{\lambda\nu'} \big].$$

b) Les électrons i et j ont le même spin que l'électron l,

$$i_2^4 = (-1)^q \big[U_{\varkappa\lambda}^{\mu'\nu'} - (U_{\varkappa\nu'}^{\mu'\lambda} + U_{\lambda\varkappa}^{\mu'\nu'} + U_{\nu'\lambda}^{\mu'\varkappa}) + U_{\lambda\nu'}^{\mu'\varkappa} + U_{\nu'\varkappa}^{\mu'\lambda} \big].$$

c) Les électrons i et j n'ont pas le même spin (par exemple, nous explicitons i_2^4 dans le cas où i a le même spin que l'électron k, j ayant le même spin que l'électron l),

$$i_2^4 = (-1)^q \big[U_{\varkappa\lambda}^{\mu'\nu'} - (U_{\varkappa\nu'}^{\mu'\lambda} + U_{\mu'\lambda}^{\varkappa\nu'}) + U_{\mu'\nu'}^{\varkappa\lambda} \big].$$

Deuxième cas. Les deux fonctions Θ_r *et* Θ_s *ne diffèrent que par une orbitale* (ψ_ν dans Θ_r et $\psi_{\nu'}$ dans Θ_s). — Les opérateurs $H^2(ijkl)$ qui fournissent une contribution i_2^4 non nulle à $I_2^4(rs)$ [l'électron l étant affecté à l'orbitale ψ_ν dans la

diagonale de Θ_r] doivent être distingués suivant que les électrons i, j, k ont le même spin que l dans la diagonale de Θ_r ou non. Pour un opérateur $H^2(ijkl)$ déterminé, on désigne par $\psi_\varkappa$, ψ_λ, ψ_μ les orbitales occupées par les électrons i, j, k. Les formules donnant i_2^4 dans les différents cas se déduisent de celles explicitées dans le premier cas de ce paragraphe en remplaçant μ' par μ. Pour obtenir l'expression totale de $I_2^4(rs)$, il suffit d'additionner les contributions i_2^4 correspondant à tous les opérateurs $H^2(ijkl)$ formés en associant, dans le premier cas, aux électrons k et l tous les couples d'électrons ij pris parmi les n — 2 électrons autres que k et l et, dans le deuxième cas, à l'électron l tous les ensembles ijk pris parmi les n — 1 électrons autres que l.

3. **Détermination des intégrales I_1 et I_2 relatives à l'atome de bore, par la méthode d'interaction de configurations.** — *1. Choix de la fonction d'onde* Φ. — Dans les chapitres précédents, nous représentions l'état fondamental de l'atome de bore par la configuration $(1s)^2\ (2s)^2\ (2p)$. Cette dernière est impaire et se compose d'un seul terme ^2P, chaque état de ce terme étant représenté par une fonction d'onde sous forme d'un seul déterminant. La première configuration excitée $(1s)^2\ (2s)\ (2p)^2$ étant paire ne peut donner lieu à une interaction avec la configuration de l'état fondamental ; par contre, la deuxième configuration excitée $(1s)^2\ (2p)^3$ est impaire et comporte (couplage LS) trois termes ^4S, ^2D, ^2P. Nous pouvons envisager comme fonction d'onde approchée une combinaison linéaire du type $\Phi = A\,\Phi_0 + B\,\Phi_1$. La fonction Φ_0 est identique au déterminant Θ_0, tandis que la fonction Φ_1 doit représenter un des états du terme ^2P de la configuration $(1s)^2\ (2p)^3$, celui pour lequel $M_L = 0$, $M_S = 1/2$. Si nous classons tous les états concernant la configuration p^3, suivant les valeurs de M_S et M_L (nous limitant aux valeurs positives de celles-ci), nous obtenons

M_S	M_L	
3/2	0	$\Theta(1^+, -1^+, 0^+) = \Theta_1$,
1/2	0	$\Theta(1^+, -1^+, 0^-) = \Theta_2$,
		$\Theta(1^-, -1^+, 0^+) = \Theta_3$,
		$\Theta(1^+, -1^-, 0^+) = \Theta_4$,
1/2	1	$\Theta(1^+, 1^-, -1^+) = \Theta_5$,
		$\Theta(1^+, 0^+, 0^-) = \Theta_6$,
1/2	2	$\Theta(1^+, 1^-, 0^+) = \Theta_7$.

A partir des déterminants Θ, fonctions propres de L_z et S_z, nous pouvons déterminer Φ_1, fonction propre de L^2, S^2, L_z, S_z par la méthode de Gray & Wills [30]. Ainsi, l'application de l'opérateur $L_x - \mathbf{i}\,L_y = \sum_{j=1}^{j-3} (l_x^j - \mathbf{i}\,l_y^j)$ permet d'écrire

$$(36)\qquad \begin{cases} \text{(a)} & (L_x - \mathbf{i}\,L_y)\,\Theta_5 = \sqrt{2}\,(\Theta_3 - \Theta_2)\,, \\ \text{(b)} & (L_x - \mathbf{i}\,L_y)\,\Theta_6 = \sqrt{2}\,(\Theta_2 - \Theta_4)\,, \\ \text{(c)} & (L_x - \mathbf{i}\,L_y)\,\Theta_7 = \sqrt{2}\,(\Theta_5 - \Theta_6)\,. \end{cases}$$

Pour les différents états ^2D, nous trouvons :

$$\Phi(^2D, 1/2, 2) = \Theta_7\,, \quad (L_x - \mathbf{i}\,L_y)\,\Phi(^2D, 1/2, 2) = 2\,\Phi(^2D, 1/2, 1)\,.$$

Donc, d'après (36c), $\sqrt{2}\ (\Theta_5 - \Theta_6) = 2\ \Phi(^2\mathrm{D},\ 1/2,\ 1)$, c'est-à-dire

$$\Phi(^2\mathrm{D},\ 1/2,\ 1) = (1/\sqrt{2})\ (\Theta_5 - \Theta_6)\ .$$

L'état $(^2\mathrm{P},\ 1/2,\ 1)$ est décrit par une combinaison linéaire des fonctions Θ_5 et Θ_6, laquelle doit être orthogonale à la fonction qui décrit l'état $(^2\mathrm{D},\ 1/2,\ 1)$. Par conséquent, $\Phi(^2\mathrm{P},\ 1/2,\ 1) = (1/\sqrt{2})\ (\Theta_5 + \Theta_6)$ et comme

$$(\mathrm{L}_x - \mathrm{i}\,\mathrm{L}_y)\ \Phi(^2\mathrm{P},\ 1/2,\ 1) = \sqrt{2}\ \Phi(^2\mathrm{P},\ 1/2,\ 0),$$

d'après (36a) et (36b), on obtient $\Theta_3 - \Theta_2 + \Theta_2 - \Theta_4 = \sqrt{2}\,\Phi(^2\mathrm{P},\ 1/2,\ 0)$. Donc

$$\Phi(^2\mathrm{P},\ 1/2,\ 0) = (1/\sqrt{2})\ (\Theta_3 - \Theta_4)\ .$$

A partir des deux configurations $(1s)^2\ (2s)^2\ (2p)$ et $(1s)^2\ (2p)^3$, on écrit donc la fonction approchée de l'état fondamental de l'atome de bore sous la forme

$$\Phi = A\ \Theta_0 + (B/\sqrt{2})\ (\Theta_3 - \Theta_4)\ .$$

Θ_0 est le déterminant utilisé dans le chapitre précédent, tandis que Θ_3 et Θ_4 s'écrivent

$$\Theta_3 = \frac{1}{\sqrt{5!}}\ \text{dét}\ |1s(1)\ \alpha(1)\ 1s(2)\ \beta(2)\ 2p_{+1}(3)\ \beta(3)\ 2p_{-1}(4)\ \alpha(4)\ 2p_0(5)\ \alpha(5)|\ ,$$

$$\Theta_4 = \frac{1}{\sqrt{5!}}\ \text{dét}\ |1s(1)\ \alpha(1)\ 1s(2)\ \beta(2)\ 2p_{+1}(3)\ \alpha(3)\ 2p_{-1}(4)\ \beta(4)\ 2p_0(5)\ \alpha(5)|\ .$$

2. Calcul de l'intégrale $I_1 = \int \Phi^*\ \mathrm{H}\Phi\ \mathrm{d}\tau$ *à partir de fonctions de Morse.* — Les déterminants Θ_0, Θ_3, Θ_4 étant orthornormés, la fonction Φ est normée moyennant que $A^2 + B^2 = 1$.

$$I_1 = A^2 \int \Theta_0^*\ \mathrm{H}\Theta_0\ \mathrm{d}\tau + B^2 \left(\int \Theta_3^*\ \mathrm{H}\Theta_3\ \mathrm{d}\tau - \int \Theta_3^*\ \mathrm{H}\Theta_4\ \mathrm{d}\tau\right) +$$

$$+ A\ B\sqrt{2} \left(\int \Theta_0^*\ \mathrm{H}\Theta_3\ \mathrm{d}\tau - \int \Theta_0^*\ \mathrm{H}\Theta_4\ \mathrm{d}\tau\right).$$

Nous avons obtenu au chapitre précédent $\int \Theta_0^*\ \mathrm{H}\Theta_0\ \mathrm{d}\tau = -49{,}005\ W_\mathrm{H}$.

D'autre part, on trouve aisément

$$\int \Theta_3^*\ \mathrm{H}\Theta_3\ \mathrm{d}\tau = \int \Theta_4^*\ \mathrm{H}\Theta_4\ \mathrm{d}\tau = 2\ I(1s) + 3\ I(2p) +$$

$$+ 2\ [F^0(1s,\ 1s) + 6\ F^0(1s,\ 2p) + 3\ F^0(2p,\ 2p) -$$

$$- (3/25)\ F^2(2p,\ 2p) - G^1(1s,\ 2p) - (3/25)\ G^2(2p,\ 2p)]\ .$$

On remarque que $F^2(2p,\ 2p) = G^2(2p,\ 2p)$. Nous avons déterminé

$$\int \Theta_3^*\ \mathrm{H}\Theta_3\ \mathrm{d}\tau = -48{,}000\ 3\ W_\mathrm{H}\ .$$

En appliquant les résultats démontrés aux paragraphes IV.2.2 et IV.2.3, on obtient

$$\int \Theta_3^*\ \mathrm{H}\Theta_4\ \mathrm{d}\tau = -2 \int \frac{2p_{+1}^*(1)\ 2p_{-1}(1)\ 2p_{-1}^*(2)\ 2p_{+1}(2)}{r_{12}}\ \mathrm{d}\tau_1\ \mathrm{d}\tau_2$$

$$= -(12/25)\ G^2(2p,\ 2p) = -0{,}102\ 09\ W_\mathrm{H}\ ,$$

$$\int \Theta_0^*\ \mathrm{H}\Theta_3\ \mathrm{d}\tau = -2 \int \frac{2s^*(1)\ 2p_{+1}(1)\ 2s^*(2)\ 2p_{-1}(2)}{r_{12}}\ \mathrm{d}\tau_1\ \mathrm{d}\tau_2$$

$$= -(2/3)\, G^1(2s, 2p) = -0{,}195\,569\, W_{\mathrm{H}}\,,$$

$$\int \Theta_0^*\, \mathrm{H}\Theta_4\, \mathrm{d}\tau = -\int \Theta_0^*\, \mathrm{H}\Theta_3\, \mathrm{d}\tau\,.$$

Donc

$$I_1 = A^2\,(-49{,}005) + B^2\,(-47{,}898\,21) + A\,B\,\sqrt{2}\,(-0{,}391\,138)\,.$$

Suivant la méthode de variation, pour obtenir la plus petite valeur de l'intégrale I_1, donc la meilleure limite supérieure à l'énergie du niveau fondamental associée à une telle fonction d'onde Φ, on minimise I_1 par rapport aux paramètres A et B, plus exactement par rapport au seul paramètre $\lambda = B/A$, lequel doit vérifier $1 + \lambda^2 = 1/A^2$. Les résultats de cette minimisation sont :

$\lambda = 0{,}236\,336\,,\quad A^2 = 0{,}947\,1\,,\quad B^2 = 0{,}052\,9\,,\quad A = 0{,}973\,19\,,\quad B = 0{,}23\,.$

En remplaçant, dans la dernière expression de I_1, A et B par ces valeurs, on a $I_1 = -49{,}071\ W_{\mathrm{H}}$.

En conclusion, la méthode d'interaction de configurations à partir des deux configurations $(1s)^2\ (2s)^2\ (2p)$ et $(1s)^2\ (2p)^3$ améliore légèrement la valeur de la limite supérieure [e désignant l'écart avec la valeur trouvée pour I_1 au chapitre précédent, on a $e = -49{,}005 - (-49{,}071) = 0{,}066\, W_{\mathrm{H}}$] de l'énergie de l'état fondamental de l'atome de bore.

Toutefois, remarquons que nous avons déterminé les intégrales

$$\int \Theta_3^*\, \mathrm{H}\Theta_3\, \mathrm{d}\tau,\quad \int \Theta_0^*\, \mathrm{H}\Theta_3\, \mathrm{d}\tau,\quad \int \Theta_0^*\, \mathrm{H}\Theta_4\, \mathrm{d}\tau,\quad \int \Theta_3^*\, \mathrm{H}\Theta_4\, \mathrm{d}\tau$$

à partir du même jeu de paramètres $\mu\, a$, $\mu\, b$, $\mu\, c$, μ (figurant dans les fonctions monoélectroniques $1s$, $2s$, $2p$) que celui trouvé par minimisation de l'intégrale $\int \Theta_0^*\, \mathrm{H}\Theta_0\, \mathrm{d}\tau$. Il est probable que nous améliorerions de manière plus sensible la valeur de l'intégrale $\int \Phi^*\, \mathrm{H}\Phi\, \mathrm{d}\tau$ en minimisant I_1, non par rapport aux seuls paramètres A et B, mais par rapport aux six paramètres A, B, $\mu\, a$, $\mu\, b$, $\mu\, c$, μ. Nous obtiendrions aussi un meilleur résultat en faisant intervenir dans Φ un nombre plus grand de configurations, mais plusieurs auteurs [31] ont déjà montré que les configurations que nous négligeons auraient une bien moindre importance que celle que nous avons introduite.

3. Calcul de $I_2 = \int \Phi^*\, \mathrm{H}^2\Phi\, \mathrm{d}\tau$. — Pour simplifier l'écriture, nous garderons la notation $\Phi = A\Theta_0 + (B/\sqrt{2})\,(\Theta_3 - \Theta_4)$ et nous ne remplacerons qu'à la fin de ce calcul A et B par les valeurs trouvées lors de la minimisation de I_1.

$$I_2 = A^2 \int \Theta_0^*\, \mathrm{H}^2\Theta_0\, \mathrm{d}\tau + B^2\left(\int \Theta_3^*\, \mathrm{H}^2\Theta_3\, \mathrm{d}\tau - \int \Theta_3^*\, \mathrm{H}^2\Theta_4\, \mathrm{d}\tau\right) +$$

$$+ A\,B\,\sqrt{2}\left(\int \Theta_0^*\, \mathrm{H}^2\Theta_3\, \mathrm{d}\tau - \int \Theta_0^*\, \mathrm{H}^2\Theta_4\, \mathrm{d}\tau\right)$$

Nous avons obtenu au chapitre précédent $\int \Theta_0^*\, \mathrm{H}^2\Theta_0\, \mathrm{d}\tau = 2\,431{,}476\, W_{\mathrm{H}}^2$.

Il nous faut encore déterminer les intégrales

$$\int \Theta_3^*\, \mathrm{H}^2\Theta_3\, \mathrm{d}\tau = \int \Theta_4^*\, \mathrm{H}^2\Theta_4\, \mathrm{d}\tau\,,\quad \int \Theta_3^*\, \mathrm{H}^2\Theta_4\, \mathrm{d}\tau\,,$$

$$\int \Theta_0^* \, H^2 \Theta_3 \, d\tau = - \int \Theta_0^* \, H^2 \Theta_4 \, d\tau \, .$$

Pour calculer $\int \Theta_3^* \, H^2 \Theta_3 \, d\tau$, il suffit d'appliquer les résultats du chapitre III relatifs au calcul de l'intégrale I_2 à partir d'un seul déterminant de Slater [Θ_3 est un des déterminants de Slater construits sur la configuration $(1s)^2 \, (2p)^3$].

$$\int \Theta_3^* \, H^2 \Theta_3 \, d\tau = I_2(1s^2, \overline{2p}_{+1}, 2p_{-1}, 2p_0) + E(1s^2, \overline{2p}_{+1}, 2p_{-1}, 2p_0) \, .$$

$I_2(1s^2, 2p_{+1}, 2p_{-1}, 2p_0)$ représente l'intégrale cherchée si on réduit Θ_3 à sa diagonale principale et peut être déduit aisément des formules données au chapitre II, tandis que $E(1s^2, \overline{2p}_{+1}, 2p_{-1}, 2p_0)$ désigne la contribution à l'intégrale totale due à à l'antisymétrisation de la fonction ; E se détermine par des calculs analogues à ceux effectués au chapitre précédent pour l'état fondamental de l'atome de bore (§ III.4.*3*). Nous nous contentons de donner ici les expressions globales de $I_2(1s^2, 2p_{+1}, 2p_{-1}, 2p_0)$ et de $E(1s^2, \overline{2p}_{+1}, 2p_{-1}, 2p_0)$ à partir des notations utilisées dans les deux chapitres précédents :

$$\begin{aligned}
I_2(1s^2, 2p_{+1}, 2p_{-1}, 2p_0) &= 2\,I'(1s) + 3\,I'(2p) + 2\,(1s\,|\Delta|\,1s)^2 + 6\,(2p\,|\Delta|\,2p)^2 + \\
&+ 12\,(1s\,|\Delta|\,1s)\,(2p\,|\Delta|\,2p) + 4\,Z\,[2\,A(1s)\,(1s\,|\Delta|\,1s) + 6\,A(2p)\,(2p\,|\Delta|\,2p) + \\
&+ 6\,A(1s)\,(2p\,|\Delta|\,2p) + 6\,A(2p)\,(1s\,|\Delta|\,1s)] + 8\,Z^2\,[A^2(1s) + 3\,A^2(2p) + \\
&+ 6\,A(1s)\,A(2p)] - 8\,Z\,[2\,B^0(1s,1s) + 6\,B^0(1s,2p) + 6\,B^0(2p,1s) + \\
&+ 6\,B^0(2p,2p) - (6/25)\,B^2(2p,2p)] - 4\,[2\,D^0(1s,1s) + 6\,D^0(1s,2p) + \\
&+ 6\,D^0(2p,1s) + 6\,D^0(2p,2p) - (6/25)\,D^2(2p,2p)] + 4\,[(1s\,|1/r_{12}^2|\,1s) + \\
&+ 6\,(1s\,|1/r_{12}^2|\,2p) + 3\,(2p\,|1/r_{12}^2|\,2p)] + 8\,[3\,F^0(2p,2p,2p) - \\
&- (6/25)\,F^2(2p,2p,2p) - (9/875)\,F^4(2p,2p,2p) + 6\,F^0(1s,1s,2p) + \\
&+ 3\,F^0(2p,1s,1s) + 12\,F^0(2p,2p,1s) + 6\,F^0(1s,2p,2p) - \\
&- (12/25)\,F^2(2p,2p,1s) - (6/125)\,F^4(1s,2p,2p)] + W(2p)\,[3\,F^0(2p,2p) - \\
&- (3/25)\,F^2(2p,2p)] + 6\,W(1s)\,F^0(1s,2p) + 3\,W(2p)\,F^0(1s,1s) + \\
&+ 6\,[2\,W(2p)\,F^0(1s,2p) + W(1s)\,F^0(2p,2p)] - (6/25)\,W(1s)\,F^2(2p,2p) + \\
&+ 8\,[6\,[F^0(1s,2p)]^2 + 3\,F^0(1s,1s)\,F^0(2p,2p) - (3/25)\,F^0(1s,1s)\,F^2(2p,2p) + \\
&+ 6\,F^0(1s,2p)\,F^0(2p,2p) - (6/25)\,F^0(1s,2p)\,F^2(2p,2p)] \, ,
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
E(1s^2, \overline{2p}_{+1}, 2p_{-1}, 2p_0) &= -12\,(1s, 2p\,|1/r_{12}^2|\,2p, 1s) - \\
&- 4\,(2p_0, 2p_{+1}\,|1/r_{12}^2|\,2p_{+1}, 2p_0) + 4\,\{\,E^1(1s,2p) + E^1(2p,1s) + \\
&+ (6/25)\,E^2(2p,2p) + 2\,Z\,[2\,C^1(1s,2p) + (6/25)\,C^2(2p,2p)]\,\} + \\
&+ 4\,\{\,[2\,Z\,A(1s) + (1s\,|\Delta|\,1s)]\,[G^1(1s,2p) + (6/25)\,G^2(2p,2p)] + \\
&+ [2\,Z\,A(2p) + (2p\,|\Delta|\,2p)]\,[2\,G^1(1s,2p) + (3/25)\,G^2(2p,2p)]\,\} - \\
&- 8\,\{\,(1/3)\,G_1^1(1s,1s,2p) + 2\,H_1^0(1s,1s,2p) + (8/15)\,G_1^1(2p,1s,2p) + \\
&+ 4\,H_1^0(2p,1s,2p) - (8/75)\,H_1^2(2p,1s,2p) + (6/125)\,G_2^2(1s,2p,2p) + \\
&+ (12/25)\,H_2^0(1s,2p,2p) + (18/175)\,G_2^2(2p,2p,2p) + (6/25)\,H_1^0(2p,2p,2p) - \\
&- (6/875)\,H_2^2(2p,2p,2p)\,\} + 8\,\{\,-(3/25)\,F^0(1s,1s)\,G^2(2p,2p) -
\end{aligned}$$

$$- 2\,F^0(1s, 2p)\,G^1(1s, 2p) + (1/3)\,[G^1(1s, 2p)]^2 - (6/25)\,F^0(1s, 2p)\,G^2(2p, 2p) -$$
$$- (1/3)\,G^1(1s, 2p)\,[3\,F^0(2p, 2p) - (3/25)\,F^2(2p, 2p) - (3/25)\,G^2(2p, 2p)]\}\,.$$

Résultats numériques. — Ils ont été calculés à partir des fonctions de Morse [les parties radiales mettent en jeu les mêmes valeurs des paramètres que les calculs concernant la configuration $(1s)^2\,(2s)^2\,(2p)$] :

$$I_2(1s^2, 2p_{+1}, 2p_{-1}, 2p_0) = 2\,321{,}85\,W_H^2\,, \qquad E(1s^2, \overline{2p}_{+1}, 2p_{-1}, 2p_0) = 8{,}92\,W_H^2\,,$$
$$\int \Theta_3^*\,H^2\Theta_3\,d\tau = 2\,330{,}77\,W_H^2\,.$$

La détermination des intégrales $\int \Theta_0^*\,H^2\Theta_3\,d\tau$ et $\int \Theta_3^*\,H^2\Theta_4\,d\tau$ (puisque les déterminants de part et d'autre de l'opérateur H^2 ne sont plus identiques) fait appel aux résultats théoriques du paragraphe IV.2. A partir de ces derniers et de la définition des intégrales $U2_{\mu\nu}^{\mu'\nu'}$, $U_{\lambda\mu\nu}^{\lambda\mu'\nu'}$ et $U_{\varkappa\lambda\mu\nu}^{\varkappa\lambda\mu'\nu'}$ que nous rappelons ici,

$$U2_{\mu\nu}^{\mu'\nu'} = \int \psi_\mu^*(1)\,\psi_\nu^*(2)\,g(1, 2)\psi_{\mu'}(1)\,\psi_{\nu'}(2)\,d\tau_1\,d\tau_2\,,$$

$$U_{\lambda\mu\nu}^{\lambda\mu'\nu'} = \int \psi_\lambda^*(1)\,\psi_\mu^*(2)\,\psi_\nu^*(3)\,h(1, 2, 3)\psi_\lambda(1)\,\psi_{\mu'}(2)\,\psi_{\nu'}(3)\,d\tau_1\,d\tau_2\,d\tau_3\,,$$

$$U_{\varkappa\lambda\mu\nu}^{\varkappa\lambda\mu'\nu'} = \int \psi_\varkappa^*(1)\,\psi_\lambda^*(2)\,\psi_\mu^*(3)\,\psi_\nu^*(4)\,\times$$
$$\times\,K(1, 2, 3, 4)\psi_\varkappa(1)\,\psi_\lambda(2)\,\psi_{\mu'}(3)\,\psi_{\nu'}(4)\,d\tau_1\,d\tau_2\,d\tau_3\,d\tau_4\,,$$

nous avons obtenu

$$\int \Theta_0^*\,H^2\Theta_3\,d\tau = - U2_{2s}^{2p_{-1}\,2p_{+1}} - (U_{1s\;2s}^{1s\;2p_{-1}\;2p_{+1}} - U_{1s}^{2p_{-1}\;1s\;2p_{+1}}) -$$
$$- (U_{1s\;2s}^{1s\;2p_{-1}\;2p_{+1}} - U_{1s\;2s}^{2p_{+1}\;2p_{-1}\;1s}) - (U_{2p_0\;2s}^{2p_0\;2p_{-1}\;2p_{+1}} - U_{2p_0\;2s}^{2p_{-1}\;2p_0\;2p_{+1}}) -$$
$$- [U_{1s\;1s\;2s}^{1s\;2p_{-1}\;2p_{+1}} - (U_{1s\;1s}^{1s\;2p_{-1}\;1s\;2p_{+1}} + U_{1s\;1s\;2s}^{2p_{+1}\;1s\;2p_{-1}\;1s}) + U_{1s\;1s}^{2p_{+1}\;2p_{-1}\;1s\;1s}] -$$
$$- [U_{1s\;2p_0\;2s}^{1s\;2p_0\;2p_{-1}\;2p_{+1}} - (U_{1s\;2p_0}^{1s\;2p_{-1}\;2p_0\;2p_{+1}} + U_{1s\;2p_0\;2s}^{2p_0\;1s\;2p_{-1}\;2p_{+1}} + U_{1s}^{2p_{-1}\;2p_0\;1s\;2p_{+1}}) +$$
$$+ U_{1s\;2p_0}^{2p_0\;2p_{-1}\;1s\;2p_{+1}} + U_{1s\;2p_0\;2s}^{2p_{-1}\;1s\;2p_0\;2p_{+1}}] -$$
$$- [U_{1s\;2p_0\;2s}^{1s\;2p_0\;2p_{-1}\;2p_{+1}} - (U_{1s\;2p_0}^{1s\;2p_{-1}\;2p_0\;2p_{+1}} + U_{1s}^{2p_{+1}\;2p_0\;2p_{-1}\;1s}) + U_{1s}^{2p_{+1}\;2p_{-1}\;2p_0\;1s}]\,.$$

Pour la définition des opérateurs $g(1, 2)$, $h(1, 2, 3)$, $K(1, 2, 3, 4)$, on se reportera aux chapitres précédents.

$$\int \Theta_3^*\,H^2\Theta_4\,d\tau = - U2_{2p_{+1}\,2p_{-1}}^{2p_{-1}\,2p_{+1}} - (U_{1s\;2p_{+1}\;2p_{-1}}^{1s\;2p_{-1}\;2p_{+1}} - U_{1s}^{2p_{-1}\;1s\;\;2p_{+1}}) -$$
$$- (U_{1s\;2p_{+1}\;2p_{-1}}^{1s\;2p_{-1}\;2p_{+1}} - U_{1s\;2p_{+1}\;2p_{-1}}^{2p_{+1}\;2p_{-1}\;1s}) - (U_{2p_0\;2p_{+1}\;2p_{-1}}^{2p_0\;2p_{-1}\;2p_{+1}} - U_{2p_0\;2p_{+1}\;2p_{-1}}^{2p_{+1}\;2p_{-1}\;2p_0}) -$$
$$- [U_{1s\;1s\;2p_{+1}\;2p_{-1}}^{1s\;1s\;2p_{-1}\;2p_{+1}} - (U_{1s\;1s}^{1s\;2p_{-1}\;1s\;\;2p_{+1}} + U_{1s\;1s\;2p_{+1}\;2p_{-1}}^{2p_{+1}\;1s\;2p_{-1}\;1s}) + U_{1s\;1s}^{2p_{+1}\;2p_{-1}\;1s\;\;1s}] -$$
$$- [U_{1s\;2p_0\;2p_{+1}\;2p_{-1}}^{1s\;2p_0\;2p_{-1}\;2p_{+1}} - (U_{1s\;2p_0}^{1s\;2p_{+1}\;2p_{-1}\;2p_0} + U_{1s\;2p_0\;2p_{+1}\;2p_{-1}}^{2p_0\;1s\;\;2p_{-1}\;2p_{+1}} + U_{1s\;2p_0\;2p_{+1}\;2p_{-1}}^{2p_{+1}\;2p_0\;2p_{-1}\;1s}) +$$
$$+ U_{1s\;2p_0}^{2p_0\;2p_{+1}\;2p_{-1}\;1s} + U_{1s\;2p_0\;2p_{+1}\;2p_{-1}}^{2p_{+1}\;1s\;\;2p_{-1}\;2p_0}] - [U_{1s\;2p_0\;2p_{+1}\;2p_{-1}}^{1s\;2p_0\;2p_{-1}\;2p_{+1}} - (U_{1s\;2p_0}^{1s\;2p_{+1}\;2p_{-1}\;2p_0} + U_{1s\;2p_0\;2p_{+1}\;2p_{-1}}^{2p_{-1}\;2p_0\;1s\;\;2p_{+1}}) +$$
$$+ U_{1s\;2p_0\;2p_{+1}\;2p_{-1}}^{2p_{-1}\;2p_0\;1s\;\;2p_{+1}}) + U_{1s\;2p_0\;2p_{+1}\;2p_{-1}}^{2p_{-1}\;2p_{+1}\;1s\;\;2p_0}]\,.$$

Dans les expressions de $\int \Theta_0^*\,H^2\Theta_3\,d\tau$ et $\int \Theta_3^*\,H^2\Theta_4\,d\tau$, les intégrales U se décomposent en intégrales déjà étudiées ou aisément calculables par des méthodes déjà envisagées. Remarquons que dans les termes $U2_{2s}^{2p_{-1}\,2p_{+1}}$ et $U2_{2p_{+1}\,2p_{-1}}^{2p_{-1}\,2p_{+1}}$ ne figurent que les intégrales introduisant les opérateurs $4/r_{12}^2$, $-4\,H_1/r_{12}$ et

$-4\ H_2/r_{12}$; les opérateurs $\Delta_1\Delta_2$, Δ_1/r_2, $1/r_1\,r_2$, ..., produits d'opérateurs monoélectroniques, n'interviennent pas, car ils n'agissent que sur les parties radiales des orbitales et les intégrales correspondantes sont nulles par suite de l'orthogonalité des parties angulaires des fonctions s et p, ainsi que des fonctions p entre elles.

Résultats numériques. —

$$\int \Theta_0^* H^2\Theta_3\,d\tau = -\int \Theta_0^* H^2\Theta_4\,d\tau = 20{,}25\ W_H^2\,, \quad \int \Theta_3^* H^2\Theta_4\,d\tau = 11{,}48\ W_H^2\,.$$

Donc $I_2 = A^2 \times 2\,431{,}44 + B^2 \times 2\,319{,}29 + A\,B\sqrt{2} \times 40{,}5$ et, en remplaçant A et B par les valeurs trouvées lors de la minimisation de I, on obtient

$$I_2 = 2\,438{,}325\ W_H^2\,, \quad -\sqrt{I_2} = -49{,}379\ W_H\,.$$

Nous concluons que la fonction Φ écrite à partir des deux configurations $(1s)^2\,(2s)^2\,(2p)$ et $(1s)^2\,(2p)^3$ décrit suffisamment bien l'état fondamental de l'atome de bore pour vérifier $-\sqrt{I_2} < E_0$, E_0 étant l'énergie du niveau fondamental.

RÉSULTATS ET CONCLUSIONS

Des considérations théoriques exposées au chapitre I, nous concluions que $-\sqrt{I_2}$ calculé à partir d'une fonction Φ, bonne approximation de la fonction d'onde décrivant l'état fondamental, devait constituer une limite inférieure de la valeur de l'énergie de cet état. Les résultats numériques, résumés dans les tableaux VI et IX, vérifient cette affirmation pour les systèmes à 2, 3, 4 électrons, mais ne la vérifient plus pour ceux comportant 5 électrons. Pour ces derniers, en effet, nous avons trouvé $I_2 < E_0^2$ (E_0 étant la valeur expérimentale) en utilisant comme fonction approchée, au chapitre II, un simple produit de fonctions monoélectroniques hydrogénoïdes avec constantes d'écran et, au chapitre III, un déterminant de Slater construit à partir de fonctions analytiques de Morse. Dans le chapitre IV, par interaction des deux configurations $(1s)^2\,(2s)^2\,(2p)$ et $(1s)^2\,(2p)^3$ nous avons réussi à obtenir l'accord avec la théorie pour l'atome de bore. Il est donc probable que le calcul approché des niveaux d'énergie des atomes par l'intermédiaire d'une limite inférieure n'est possible pour les systèmes atomiques comportant plus de quatre électrons qu'à partir de fonctions approchées plus proches des fonctions rigoureuses que celles que nous avons utilisées. Nous savons, d'après les travaux de nombreux auteurs, que les fonctions déterminées par la méthode de Hartree & Fock permettent de calculer une limite supérieure plus proche de la valeur exacte de l'énergie, mais il n'est pas sûr qu'elles fournissent pour tous les atomes une limite inférieure valable ; en effet, elles ont pour inconvénient de ne tenir compte que très partiellement de la corrélation entre les mouvements des différents électrons (seul un effet de corrélation entre électrons de même spin intervient, traduisant le fait que deux tels électrons ne peuvent se trouver simultanément en un même point de l'espace). Pour tenir compte d'un effet de corrélation entre tous les électrons, c'est-à-dire du fait que la répulsion coulombienne a tendance à éloigner les électrons les uns des autres, il faudrait introduire, dans la fonction d'onde, les différentes distances interélectroniques r_{ij}. Nous concevons aisément que l'introduction explicite des r_{ij} dans la fonction d'onde puisse modifier de manière impor-

tante les éléments de matrice de l'opérateur H^2, ce dernier introduisant d'autant plus d'opérateurs $1/r_{ij}^2$, $1/r_i\, r_{ij}$, $1/r_{ij}\, r_{ik}$, $1/r_{ij}\, r_{kl}$, ... que le nombre d'électrons du système augmente. Jusqu'à présent, de telles fonctions faisant intervenir les distances r_{ij} n'ont guère été utilisées pour des atomes plus lourds que l'hélium, en raison des difficultés de calcul qu'elles entraînent ; mais on sait que la méthode d'interaction de configurations est un procédé très valable pour tenir compte de la corrélation, à condition de faire intervenir un assez grand nombre de configurations dans le développement de la fonction d'onde, ce dernier ne permettant qu'une convergence assez lente. C'est pourquoi il est probable que si deux configurations ont suffi pour le calcul d'une limite inférieure dans le cas de l'atome de bore, leur nombre devra augmenter très rapidement pour les atomes comportant plus de cinq électrons.

Des valeurs trouvées pour les limites supérieure et inférieure du poids p_0 de la fonction rigoureuse de l'état fondamental, nous concluons que l'écart entre ces deux limites est trop important pour déduire la valeur exacte de p_0, mais qu'il est probable que cette dernière est plus proche de la limite supérieure proposée au chapitre I que de la limite inférieure d'Eckart [1].

Je tiens à remercier M^lle Cauchois, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris, qui m'a accueillie dans son Laboratoire afin de poursuivre, sous la direction de M^r le Professeur Allard, des recherches théoriques et a toujours manifesté à mon égard un bienveillant intérêt.

J'exprime toute ma reconnaissance à M^r le Professeur Allard qui, m'ayant proposé ce sujet, a accepté de suivre mon travail et près de qui j'ai toujours pu trouver une aide efficace et de précieux conseils.

Je remercie M^r Barriol, Professeur à la Faculté des Sciences de Nancy, pour l'intérêt qu'il a bien voulu prendre à ce travail et pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de faire partie de mon jury de thèse.

Références

[1] C. Eckart, *Phys. Review*, t. **36**, 1930, p. 878.
[2] J. K. L. Mac Donald, *Phys. Review*, t. **43**, 1933, p. 830.
[3] D. H. Weinstein, *Phys. Review*, t. **40**, 1932, p. 797.
[4] D. H. Weinstein, *Phys. Review*, t. **41**, 1932, p. 839.
[5] D. H. Weinstein, *Proc. Nat. Ac. Sc.*, t. **20**, 1934, p. 529.
[6] J. K. L. Mac Donald, *Phys. Review*, t. **46**, 1934, p. 828.
[7] R. A. Newing, *Phil. Mag.*, t. **24**, 1937, p. 114.
[8] W. Romberg, *Phys. Zeits. Sowjet.*, t. **8**, 1935, p. 516.
[9] W. Romberg, *Phys. Zeits. Sowjet.*, t. **9**, 1936, p. 546.
[10] A. F. Stevenson, *Phys. Review*, t. **53**, 1938, p. 199.
[11] A. F. Stevenson & M. F. Crawford, *Phys. Review*, t. **54**, 1938, p. 375.
[12] W. Kohn, *Phys. Review*, t. **71**, 1947, p. 902.
[13] G. Temple, *Proc. London Math. Soc.*, t. **29**, 1928, p. 257.
[14] G. Temple, *Proc. Royal Soc.* [A], t. **119**, 1928, p. 276.
[15] L. Wilets & I. J. Cherry, *Phys. Review*, t. **103**, 1956, p. 112.
[16] J. C. Slater, *Phys. Review*, t. **34**, 1929, p. 1293.
[17] C. Zener, *Phys. Review*, t. **36**, 1930, p. 51.
[18] P. M. Morse, L. A. Young & E. S. Haurwitz, *Phys. Review*, t. **48**, 1935, p. 948.
[19] R. G. Breene, *Phys. Review*, t. **111**, 1958, p. 1111 et t. **113**, 1959, p. 809.
[20] W. E. Duncanson & C. A. Coulson, *Proc. Royal Soc. Edinburgh*, t. **62**, 1944, p. 37.
[21] A. Tubis, *Phys. Review*, t. **102**, 1956, p. 1049.

Imprimé en France — Imprimerie JOUVE, 12, rue de Tournon, Paris 6e
Dépôt légal : 2e trimestre 1966